DARSTELLUNG UND DEHYDRIERUNG VON 4-R-2.6-DI-TERT.-BUTYL-THIOPHENOLEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans Köhler
aus
Stuttgart

1978

DARSTELLUNG UND DEHYDRIERUNG VON 4-R-2.6-DI-TERT.-BUTYL-THIOPHENOLEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans Köhler
aus
Stuttgart

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	6.10.1978
Dekan:	Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Rundel
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Rundel

am chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Rundel

danke ich an dieser Stelle für die große Hilfsbereitschaft, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit und allen dabei auftretenden Problemen zuteil werden ließ.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. Einleitung 1

II. Synthese der 4-R-2.6-Di-tert.-butyl-thiophenole 5

1. Synthesemöglichkeiten sterisch gehinderter Thiophenole 5
1.1. Synthese von Thiophenolen nach Newman-Kwart 6
1.2. Darstellung 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole nach Newman-Kwart 8

2. Darstellung der Ausgangsphenole 9

3. Darstellung von N.N-Dialkyl-O-aryl-thiocarbamaten aus 2.6-Di-tert.-butylphenolen 11
3.1. Synthese der N.N-Dimethyl-O-aryl-thiocarbamate aus den Phenolen I, II, V und VI 13

4. Thermische Isomerisierung (Newman-Kwart-Umlagerung) der O-Aryl-thiocarbamate in die S-Aryl-thiocarbamate 17
4.1. Umlagerung der O-Aryl-thiocarbamate VII, VIII IX, X und XI 20
4.2. Thermolyse von XIa 22
4.3. Photolyse von 1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien-(2.5) (XIa) 23

5. Spaltung der S-Aryl-thiocarbamate zu den Thiophenolen 24
5.1. Versuche zur Darstellung von 3-Fluor-2.4.6-tri-tert.-butyl-thiophenol (XIX) 25

6. Darstellung von 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XX) 27
6.1. Bekannte Reduktionsverfahren für Sulfone 27

Seite

6.2. Reduktion von 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol (VI) 28

6.3. Reduktion von 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII) 30

7. Synthese von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXIX) 32

III. Dehydrierung der Thiophenole und Untersuchung der Radikale 37

1. Dehydrierung 37

1.1. Dehydrierung mit Dibenzoylperoxyd 38

1.2. Photolyse 39

2. Zur Hyperfeinstruktur 40

2.1. ^{33}S-Aufspaltung 42

3. g-Faktoren 44

4. Zerfallskinetik und Lebensdauer der 4-R-2.6-di-tert.-butylierten Arylschwefelradikale 47

4.1. Zerfallskinetik 49

4.2. Substituenteneinfluß auf die Lebensdauer der Radikale 55

4.3. Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel und Thiophenolkonzentration auf die Lebensdauer der Radikale 58

5. UV-Bestrahlung der festen 4-R-2.6-di-tert.-butyl-thiophenole 62

IV. Zusammenfassung und Schlußbetrachtung 64

Seite

V. Beschreibung der Versuche 68

1. Allgemeines 68

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 69
2.1. 4-Cyan-2.6-di-tert.-butylphenol (I) 69
2.2. 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butylphenol (II) 69
2.3. 4-Mercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (IV) und 4.4'-Thio-bis-(2.6-di-tert.-butylphenol) (IIIf) 70
2.4. 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (V) 71
2.5. 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol (VI) 71

3. Darstellung der N.N-Dimethyl-O-aryl-thiocarbamate VII, VIII, IX und X aus den Phenolen 72
3.1. N.N-Dimethyl-O-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (VII) 72
3.2. N.N-Dimethyl-O-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (VIII) 73
3.3. N.N-Dimethyl-O-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (IX) 73
3.4. N.N-Dimethyl-O-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (X) 74
3.5. Umsetzung von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol mit N.N-Dimethyl-thiocarbamoylchlorid 76
3.6. Thermolyse von 1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien(2.5) (XIa) 77
3.7. Photolyse von 1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien(2.5) (XIa) 79

4. Darstellung der N.N-Dimethyl-S-aryl-thiocarbamate XII, XIII, XIIIa, XIV und XV durch thermische Umlagerung der O-Arylisomeren 79
4.1. N.N-Dimethyl-S-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XII) 80
4.2. N.N-Dimethyl-S-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XIII) 80
4.3. N.N-Dimethyl-S-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XIIIa) 81

Seite

4.4. N.N-Dimethyl-S-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XIV) 81

4.5. N.N-Dimethyl-S-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XV) 82

5. Darstellung der Thiophenole XVI, XVII und XVIII aus den N.N-Dimethyl-S-aryl-thiocarbamaten 83

5.1. 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVI) 83

5.2. 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVII) 84

5.3. 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII) 85

6. Reduktion von 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol mit Diisobutylaluminiumhydrid 85

7. 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XX) durch Reduktion von XVIII mit Diisobutylaluminiumhydrid 87

8. Versuche zur Spaltung von N.N-Dimethyl-S-(3-fluor-2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat zum 2.4.6-Tri-tert.-butyl-3-fluor-thiophenol (XIX) 88

9. Synthese von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXIX) 89

9.1. 1-Brom-4-amino-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXV) 89

9.2. 1-Brom-4-hydroxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVI) und 1-Chlor-4-hydroxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVIa)

9.3. 1-Brom-4-methoxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVII) und 1-Chlor-4-methoxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVIIa) 91

9.4. Gaschromatographische Trennung des Anisolgemisches XXVII/XXVIIa 91

9.5. 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXIX) 92

9.6. Reduktion von Bis-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid (XXXII) 93

Seite

10. Darstellung der Disulfide aus den Thiophenolen XVI, XVII, XX und XXIX 94

11. ESR-Messungen 95

11.1. Allgemeines 95
11.2. Dehydrierung mit Dibenzoylperoxyd 95
11.3. Photolyse 96
11.4. Bestimmung der g-Faktoren 96
11.5. Kinetische Untersuchungen 97

12. Tabellen zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen 98

13. NMR-Spektren 102

14. IR-Spektren 106

15. Literaturverzeichnis 111

I. EINLEITUNG

Stabile, neutrale organische Radikale der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, sind in großer Zahl bekannt und eingehend untersucht.
Organische Radikale der schwereren Elemente der 3. und 4. Reihe des Periodensystems sind von wenigen Ausnahmen abgesehen, bislang nicht bekannt.
Versuche, dem Triphenylmethyl analoge freie Radikale bei der Dissoziation des Hexaphenyldisilans[1] und Hexaphenyldigermans[2] nachzuweisen, sind gescheitert.
Infolge des großen Kovalenzradius dieser Heteroatome führt die Raumerfüllung der gehäuften Phenylgruppen hier offenbar nicht mehr zu einer Aufweitung und Trennung der Bindung zwischen beiden Heteroatomen. Auch ist wohl die Mesomeriestabilisierung des Radikals durch den größeren Abstand des Heteroatoms von den Benzolkernen erschwert[3].

Von den hypothetischen Radikalen der Elemente der dritten Reihe des Periodensystems interessieren besonders die vom zweibindigen Schwefel abgeleiteten und in Analogie zu den Phenoxylen als Thiyle bezeichneten Radikale,

$$R\text{-}S\cdot \quad (R = \text{Alkyl oder Aryl})$$

denen bei technischen und physiologischen Prozessen als Intermediärprodukt eine wichtige Rolle zugeschrieben wird, obwohl sie unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten.
Als Beispiele seien genannt: Vulkanisationsbeschleunigung durch Benzthiazolylmercaptan[4], Regelwirkung vieler Disulfide bei der Vinylpolymerisation[5] und primäre Eiweißschädigung durch ionisierende Strahlung.
Zahlreiche Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Existenz organischer Radikale des einbindigen Schwefels nachzuweisen. So glaubte man aus Abweichungen vom theoretischen Wert bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Rast'schen Methode bei einigen Disulfiden Dissoziation in Schwefelradikale ableiten zu können[6].

Die starke Thermochromie, die viele Disulfide beim Erhitzen in Substanz oder in Lösung zeigen, wurde ebenfalls als Radikaldissoziation gedeutet[7]. Diese Thermochromie läßt sich jedoch auch mit der Annahme einer thermischen Verbreiterung der Absorptionsbanden deuten[8].

Auf Grund von Susceptibilitätsmessungen mit der Magnetwaage an erhitzten Lösungen von Diphenyldisulfid und Bis-benzthiazolyldisulfid glaubten Cutforth und Seelwod[9] eine geringe Dissoziation in Schwefelradikale nachgewiesen zu haben.

Erst als mit Elektronenspinresonanz (ESR) eine extrem empfindliche Methode zum Nachweis auch kurzlebiger Radikale zur Verfügung stand, war es möglich, Schwefelradikale eindeutig nachzuweisen.

Dies gelang jedoch auch nur dann, wenn z.B. die aus Disulfiden oder Thiophenolen durch Bestrahlen mit UV-Licht oder ionisierenden Strahlen erzeugten Radikale bei Raum-Temperatur im Kristallverband[10], bei tiefer Temperatur in organischen Gläsern, oder durch Einfrieren in reiner Form[11], fixiert wurden.

Auf diese Weise konnten Schwefelradikale in genügend großer Konzentration und nahezu unbegrenzter Lebensdauer erzeugt und als solche mit ESR-Spektroskopie identifiziert werden.

Beispielsweise gelang es Kurita und Gordy[12] durch Einwirkung ionisierender Strahlen auf Kristalle von Cystindihydrochlorid Schwefelradikale zu erzeugen, wobei sich nach Homolyse der S-S Bindung durch Auseinanderdrehen der S-Radikalstellen eine im Kristallzustand stabile Anordnung der Radikale einstellt. Beim Auflösen der Kristalle wird jedoch der Radikalzustand sofort wieder aufgehoben.

U. Schmidt und Mitarbeiter[13] konnten durch Verdampfen aromatischer Disulfide oder Thiophenole im N_2-Strom, Bestrahlung der gasförmigen Produkte mit kurzwelligem UV-Licht im Hochvakuum und Ausfrieren der Photolyseprodukte bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs

gefärbte Beschläge erhalten. ESR-Messungen an diesen Photolyseprodukten lieferten kräftige Signale mit anisotropem g-Faktor, die für das Vorliegen von Ar-S· Radikalen mit weitgehender Lokalisierung des einsamen Elektrons am Schwefel sprachen. Beim Erwärmen auf 165-200° K verschwandt jedoch Farbe und ESR-Signal sehr schnell.

Versuche, Arylschwefelradikale in Lösung analog den Phenoxylen von E. Müller [14] durch Einbau großer raumfüllender Gruppen in die o-Stellungen zu stabilisieren d.h., durch sterische Hinderung die Dimerisierung zum Disulfid zu unterbinden, schlugen, wie Versuche von K. Dimroth und G. Oosterloo [15] am 2.4.6-Triphenylthiophenol und von Pearson et al. [16] an Triisopropylthiophenol zeigen, zunächst ebenfalls fehl.
Substituenten, welche die Dimerisierung von Phenoxylen durch Raumerfüllung am Sauerstoff verhindern, sind für eine wirksame Abschrimung des größeren Schwefelatoms offenbar zu klein. Hinzu kommt noch die im Vergleich zu den Phenoxylen größere Dimerisierungstendenz der Thiyle auf Grund der größeren Stabilität der S-S-Bindung und den dadurch größeren Energiegewinn bei der Disulfidbildung.
Selbst o-ständige Tert.-butylgruppen konnten bei der Dehydrierung von 2.4.6-Tri-tert.-butylthiophenol die sofortige Disulfidbildung nicht unterbinden [17], sodaß mit "stabilen" Arylschwefelradikalen analog den Aroxylen z.B. dem Tri-tert.-butylphenoxyl nicht zu rechnen ist. Immerhin konnten aber während der Dehydrierung von 2.4.6-Tri-tert.-butylthiophenol [18] in Lösung ESR-Signale erhalten werden, die die kurzzeitige Existenz des entsprechenden Arylschwefelradikals sehr wahrscheinlich machten. Wie weitere Versuche zeigten, ist für eine nachweisbare Radikalbildung die Tert.-butyl-substitution beider o-Stellungen zur SH-Gruppe unbedingt erforderlich. Bereits eine freie o-Stellung verhindert nachweisbare Radikalbildung. Auch o-Substituenten wie die schon von K.Dimroth und D.E.Pearson verwendeten Phenyl- bzw. Isopropyl-

reste genügen noch nicht.
Diese, nach den Versuchen von W. Rundel eindeutig notwendige Bedingung großer raumfüllender Substituenten in beiden o-Stellungen zur SH-Gruppe für die Bildung in Lösung nachweisbarer Arylschwefelradikale scheint im Gegensatz zu den Befunden von U. Schmidt zu stehen, der bei seinen Untersuchungen an den durch Gasphasenphotolyse erzeugten und durch Ausfrieren stabilisierten Arylschwefelradikalen keinen wesentlichen Einfluß o-ständiger raumfüllender Substituenten beobachtete.
Allerdings wurden von U. Schmidt keine Verbindungen mit o-ständigen Tert.-butylgruppen untersucht, sondern nur die entsprechende Isopropylverbindung, die - vergl. oben - in Lösung wie sterisch gar nicht gehinderte Thiophenole keine nachweisbaren Arylschwefelradikale liefert.
Das aus Bis-(2.4.6-triisopropyl-phenyl)-disulfid photolytisch erzeugte Thiylradikal wurde ausgefroren, die beim Auftauen gemessene Zeit bis zum Verschwinden der "Radikalfarbe" bestimmt und mit den anderen auf dieselbe Art erzeugten o- und p-substituierten Arylschwefelradikalen (ortho = OH, para = $(CH_3)_2N$-, CH_3O-, C_6H_5-), verglichen.
Stabilisierend auf die erzeugten Schwefelradikale sollten nach diesen Versuchen ein p-Phenylsubstituent und besonders eine p-Dimethylaminogruppe wirken.
Demgegenüber führte aber die Dehydrierung bzw. Photolyse von 4-Dimethylamino-2.6-di-tert.-butylthiophenol in Lösung unter den von W. Rundel angewandten Bedingungen zu keiner im ESR-Spektrometer nachweisbaren Radikalbildung.
Zudem erweist sich das 4-Dimethylamino-2.6-di-tert.-butylthiophenol im gegensatz zur 2.4.6-tri-tert.-butylierten Verbindung als sehr oxydationsempfindlich.
Es schien deshalb von Interesse, den Einfluß weiterer elektronenschiebender und vor allem auch elektronenziehender Substituenten in der p-Stellung o.o'-di-tert.-butylierter Thiophenole auf die Lebensdauer der bei der Dehydrierung daraus entstehenden Arylschwefelradikale zu untersuchen und evtl. dadurch die obengenannten Widersprüche zu klären.

Es sollten daher in Fortsetzung der Diplomarbeit und mit den dort erarbeiteten Methoden weitere in 4-Stellung geeignet substituierte 2.6-Di-tert.-butylthiophenole synthetisiert werden. An diesen Verbindungen sollte dann der Einfluß der p-Substitution auf die Lebensdauer der durch Dehydrierung bzw. Photolyse daraus erzeugten Arylschwefelradikale geprüft und gegebenenfalls auch die Kinetik der Zerfallsreaktion der ArS· Radikale untersucht werden. Da die bisher geprüften 2.6-Di-tert.-butylthiophenole alle nur - wie angenommen wird, durch Lokalisation des Elektrons am Schwefel bedingt - bei der Elektronenresonanz Einliniensignale ohne Hyperfeinstruktur mit annähernd demselben g-Faktor lieferten, sollte an den neu zu synthetisierenden Verbindungen auch nach einem gegebenenfalls auftretenden Einfluß der p-Substituenten auf den g-Faktor der Radikale, bzw. durch Austausch von Wasserstoff durch Fluor nach dem Auftreten einer Hyperfeinstruktur gesucht werden, um so nach Möglichkeit weitere Aufschlüsse über die Struktur der bei der Dehydrierung dieser Thiophenole beobachteten Radikale zu erhalten.

II. Synthese der 4-R-2.6-Di-tert.-butyl-thiophenole

1. Synthesemöglichkeiten sterisch gehinderter Thiophenole

Zur Darstellung von Thiophenolen allgemein stehen zahlreiche, bewährte Methoden zur Verfügung, die jedoch größtenteils für die Synthese sterisch gehinderter Thiophenole unbrauchbar sind und deshalb hier unerwähnt bleiben sollen. Nur wenige, nachfolgend genannte Verfahren sind auch zur Darstellung sterisch gehinderter Thiophenole geeignet.

a) Durch Diazotierung der entsprechenden Aniline und Umsetzung der Diazoniumsalze mit Natriumpolysulfidlösung erhält man polysulfidhaltige Bisaryldisulfide, die bei der Reduktion z.B. mit Lithiumalanat die entsprechenden Thiophenole liefern. Auf diese Weise gelang die Synthese von 2.4.6-Tri-isopropylthiophenol [19].

Die Anwendung dieses Verfahrens zur Darstellung o.o'-di-tert.-butylierter Thiophenole scheitert jedoch an der schlechten Diazotierbarkeit der Aniline.

b) Eine andere Methode, die auch zur Darstellung o.o'-di-tert.-butylierter Thiophenole geeignet ist, geht von den entsprechenden Brombenzolen aus und führt über die Grignardverbindung, deren Umsetzung mit elementarem Schwefel und anschließender Reduktion mit Lithiumalanat zu den Thiophenolen.

Zur Synthese halogensubstituierter Thiophenole ist sie jedoch aus naheliegenden Gründen nicht geeignet. Auch eine Reihe anderer Substituenten stören bei dieser Reaktionsfolge.

c) Ein gutes Verfahren zur Darstellung von Thiophenolen, vor allem auch tert.-butylierter, ist die Newman-Kwart-Reaktion [20]. Mit dieser Methode ist es möglich, Phenole direkt über die Thiocarbamidsäureester in die Thiophenole überzuführen.

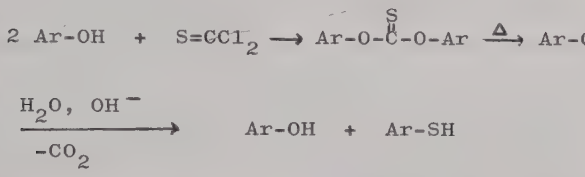
1.1. Synthese von Thiophenolen nach Newman-Kwart

Schon 1930 wurde von A. Schönberg und L. Vargha [21] die thermische Umlagerung von aus Natriumphenolat und Thiophosgen dargestelltem Di-O-aryl-thiocarbonat in das O-Aryl-S-arylthiocarbonat beschrieben:

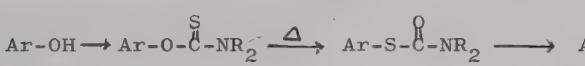
H.R. Al-Kazimi und D.S. Tarbell [22] untersuchten diese Schönberg-Umlagerung an mehreren substituierten symmetrischen und unsymmetrischen Di-O-arylthiocarbonaten, die sie durch Erhitzen ohne Lösungsmittel auf Temperaturen zwischen 275 und 300°C mit Ausbeuten von 60-80 % in die entsprechenden O-Aryl-S-arylthiocarbonate umlagern konnten.

Dabei zeigte sich, daß elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten in ortho- und para-Stellung zum O-Atom des Di-O-aryl-thiocarbonats die Reaktionsgeschwindigkeit und die erforderliche Umlagerungstemperatur wesentlich beeinflussen bzw. die Umlagerung in der

Reihenfolge: 4-Nitro> , 2.4-Dichlor >, 4-Chlor >, 4-Brom >, 2.6-Dimethyl> , 4-Methoxy, begünstigen.
Durch alkalische Verseifung der O-Aryl-S-aryl-thiocarbonate bietet sich somit eine Möglichkeit, aus Phenolen die entsprechenden Thiophenole darzustellen:



Ein großer Nachteil dieser Methode zur Umwandlung von Phenolen in Thiophenole liegt in der nur 50% igen Ausnutzung der eingesetzten Phenole.
Diesen Nachteil vermeidet die analoge Darstellung von Thiophenolen durch Umlagerung der O-Aryl-thio- in die S-Aryl-thiocarbamate und deren alkalische Verseifung (eigentliche Newman-Kwart-Reaktion) :



Die Umlagerung der Thiocarbamidsäure-O-ester in die entsprechenden S-Derivate gelang bereits J.D.Edwards und M. Pianka [23] bei verschiedenen N.N-Dialkyl-O-(2-alkyl-4.6-dinitrophenyl)-thiocarbamaten in Lösung bei 180-200°C und H. Kwart und E.R. Evans [24] bei N.N-Diäthyl-O-aryl-thiocarbamaten durch Gasphasenpyrolyse bei 400°C mit guten Ausbeuten.
In Fortsetzung dieser Arbeiten synthetisierte M.S. Newman und H.A. Karnes [25] eine große Anzahl substituierter, auch 2.6-di-tert.-butylierter N.N-Dimethyl-O-aryl-thiocarbamate, deren Umlagerung in die entsprechenden S-Arylderivate bei Temperaturen zwischen 170 und 270°C mit teilweise bis zu 100% Ausbeute gelang.
Da auch die alkalische Verseifung der S-Arylthiocarbamate, wie die Autoren an einigen Beispielen zeigen konnten, mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden Thiophenolen führt, besitzt man in der Newman-Kwart-Reaktion ein gutes und relativ einfaches Verfahren zur Umwandlung von Phenolen in die Thiophenole.

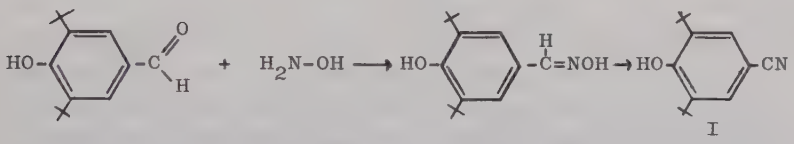
1.2. Darstellung 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole nach Newman-Kwart

Diese Methode besitzt präparatives Interesse zur Darstellung von Thiophenolen vor allem dann, wenn die entsprechenden Phenole sehr viel leichter zugänglich sind als die entsprechenden Thiophenole durch direkte Synthese.
Dies trifft in besonderem Maße auf die Darstellung 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole zu.
Im Gegensatz zu den bei der Erzeugung "stabiler" Aroxyle verwendeten tert.-butylierten Phenolen, die durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Phenol oder substituierten Phenolen mit tert.-Butanol oder Isobuten leicht zugänglich sind, muß bei den entsprechenden Thiophenolen der Sulfhydrylrest in den bereits substituierten Aromaten eingeführt werden, da die direkte Tert.-butylierung von Thiophenol mit Isobuten und Bortrifluorid als Katalysator unter Druck nur p-Tert.-butylthiophenol in ca. 70 %iger Ausbeute liefert, ohne daß nennenswert Alkylierung der o-Stellungen erfolgt [26].
Erschwerend kommt noch hinzu, daß bei direkter Synthese der Sulfhydrylrest in die stark abgeschirmte und daher wenig begünstigte Position zwischen zwei Tert.-butylgruppen eingeführt werden muß.
Die Newman-Kwart-Reaktion ist daher von wenigen Ausnahmen abgesehen zur Synthese o.o'-tert.-butylierter Thiophenole besonders geeignet.
Nach diesem bereits in der Diplomarbeit mit Erfolg zur Darstellung verschiedener 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole angewandten Verfahren sollte nun auch die Synthese der hier gewünschten Thiophenole versucht werden, wobei auf Grund der früheren Ergebnisse [27] bei den Phenolen mit elektronenschiebenden Substituenten sowohl bei der Acylierung, als auch bei der Spaltung der S-Arylthiocarbamate, vor allem aber bei der Umlagerung der O-Arylthiocarbamate mit Schwierigkeiten zu rechnen war.

2. Darstellung der Ausgangsphenole

Die für die Synthesen der verschiedenen 4-R-2.6-Di-tert.-butyl-thiophenole benötigten Ausgangsverbindungen lassen sich nach bekannten Vorschriften problemlos und mit guten Ausbeuten aus 2.6-Di-tert.-butylphenol durch 4-Substitution wie folgt darstellen:

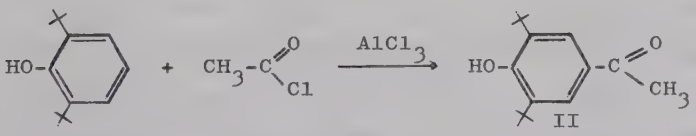
a) 4-Cyan-2.6-di-tert.-butylphenol (I) [28] erhält man durch Umsetzung von 4-Formyl-2.6-di-tert.-butylphenol mit Hydroxylaminhydrochlorid über das entsprechende Aldoxim und Wasserabspaltung mit Acetanhydrid:



I

in farblosen Kristallen mit 65 % und

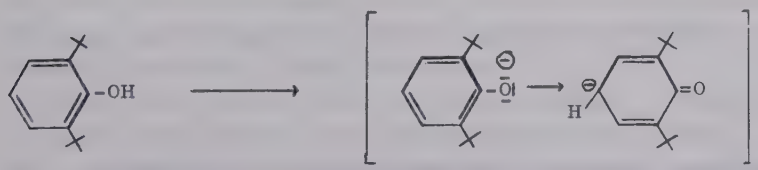
b) 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butylphenol (II) [29] nach einer Vorschrift von C.D. Cook und N.D. Gilmour durch Friedel-Crafts-Acylierung von 2.6-Di-tert.-butylphenol mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid als Katalysator in farblosen Kristallen mit 45 % Ausbeute:



II

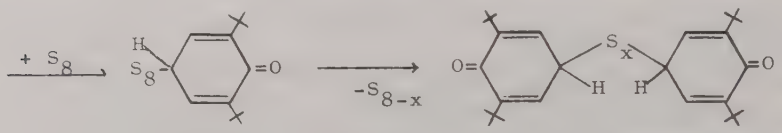
c) 4-Mercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (IV) [30]

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt durch Schwefelung von 2.6-Di-tert.-butylphenol (III) in alkalischem Äthanol und anschliessender Reduktion. Dabei reagiert das in alkalischer Lösung vorliegende ambidente Anion IIIa, IIIb

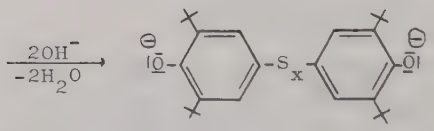


III IIIa IIIb

mit Schwefel zu einem Zwischenprodukt IIIc und dieses mit einem zweiten Carbanion IIIb zu Mono- und Polysulfiden IIId und den entsprechenden Dianionen IIIe :

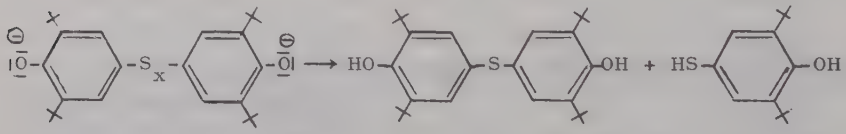


IIIc IIId



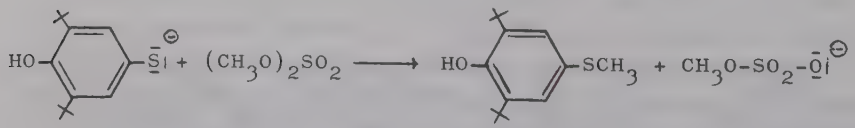
IIIe (x = 1, 2, 3....)

Die Reduktion des Mono- und Polysulfidgemisches IIIe mit Zinkstaub und Salzsäure ergibt 4.4'-Thio-bis-2.6-di-tert.-butylphenol (IIIf) und das gewünschte 4-Mercaptophenol IV, das zur Trennung vom Thioäther IIIf mit wässrigem Alkali aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und als farblose kristalline Substanz isoliert werden kann:



IIIe (x=1,2,3...) IIIf IV

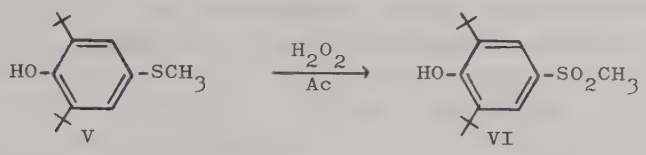
d) 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (V) erhält man durch Methylieren des Mercaptophenols IV mit Dimethylsulfat in alkalischer, äthanolischer Lösung unter Stickstoff leicht und in guter Ausbeute



IV V

als farblose kristalline Verbindung und

e) 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol (VI) [31]
durch Oxydation von V mit 30 %igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig:



3. Darstellung von N.N-Dialkyl-O-aryl-thiocarbamaten aus 2.6-Di-tert.-butylphenolen

Die Überführung substituierter Phenole in die O-Acylderivate gelingt bei sterisch gehinderten Phenolen ohne Schwierigkeiten entweder durch Acylierung mit N.N-Dialkyl-thiocarbamoylchlorid (alkyl = CH_3-, C_2H_5-) entweder nach Gleichung A am Phenolat, nach B in Gegenwart einer Fremdbase z.B. tert. Aminen wie 1.4-Diazabicyclo-(2.2.2)-octan oder N-Methylmorpholin direkt am Phenol, oder nach C durch Umsetzung von O-Aryl-chlorthioformiaten mit sekundären Aminen wie Morpholin.

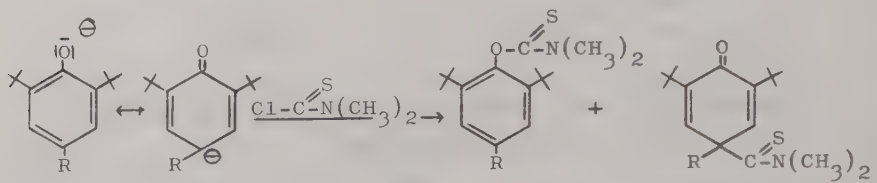
A) $ArONa + R_2NCSCl \longrightarrow ArOCSNR_2 + NaCl$

B) $ArOH + R_2NCSCl + R_3N \longrightarrow ArOCSNR_2 + R_3NHCl$

C) $ArOCSCl + 2\ R_2NH \longrightarrow ArOCSNR_2 + R_2NH_2Cl$

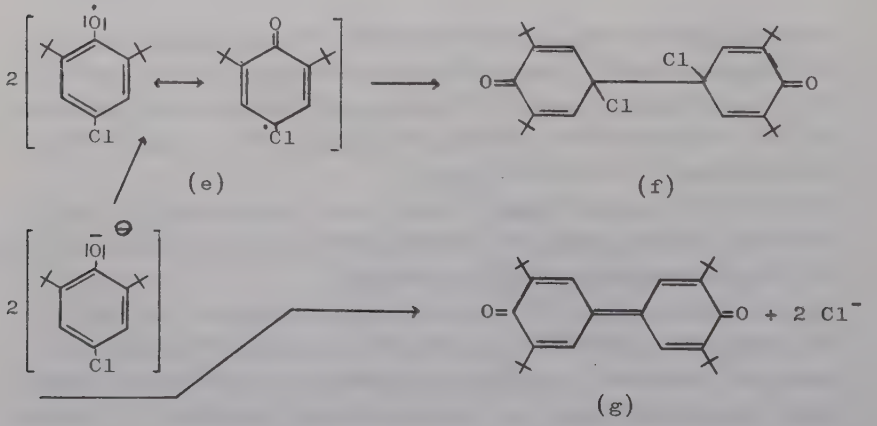
Die gebräuchlichste Darstellungsmethode ist die nach Gleichung A, wobei das in Dimethylformamid gelöste Phenol mit Natriumhydrid in das Phenolat und dieses unmittelbar mit N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid in das entsprechende Thiocarbamat übergeführt wird.
Die Dimethylthiocarbamate werden dabei bevorzugt, da sie leichter und mit höherem Schmelzpunkt als die entsprechenden Diäthylverbindungen kristallisieren.
Die Acylierung von 2.6-Di-tert.-butylphenolen ist abgesehen von wenigen Ausnahmen wie z.B. der 4-Nitroverbindung nur noch nach Methode A möglich. Die Ausbeuten sind erwartungsgemäß schlechter als bei sterisch nicht gehinderten Phenolen und sehr stark vom p-Substituenten abhängig.

Wegen des ambidenten Charakters (a↔b) des Phenolatanions, der sich stärker bemerkbar macht, sobald der anionische Sauerstoff sterisch abgeschirmt wird, erhält man als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus erwünschtem O-Acylierungsprodukt c und nicht erwünschter C-Acylverbindung d:



(a) (b) (c) (d)

In welcher Größenordnung C-Acylierung eintritt, wird weitgehend vom induktiven bzw. mesomeren Effekt und auch von der Größe des p-Substituenten am Ausgangsphenol bestimmt. Während bei den Phenolen mit elektronenschiebenden p-Substituenten wie R = $-OCH_3$, sowie auch bei R = H verstärkt C-Acylierung auftritt, beobachtet man bei Phenolen mit elektronenziehenden p-Substituenten keine C-Acylierung. Zusätzliche Schwierigkeiten bei der Darstellung von O-Thiocarbamaten können durch die leichte Oxydierbarkeit der Phenolatanionen zu den Oxylen und deren Folgereaktionen auftreten.



(e) (f) (g)

So erhält man beispielsweise bei der Acylierung von 2.6-Di-tert.-butyl-4-chlorphenol mit N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid quantitativ Tetra-tert.-butyl-diphenochinon (g) [27]. Das unter den angewandten Reaktionsbedingungen leicht in geringer Konzentration sich bildende Radikal (e) reagiert vermutlich über das chinolide Dimerisierungsprodukt (f) unter Abgabe seines labilen Chlors zum Chinon (g), wobei die abgespaltenen Chlorradikale weitere Phenolatanionen zum Oxyl oxydieren, wodurch eine Art Kettenreaktion zustande kommt.

Über das Thalliumsalz läßt sich jedoch in mäßiger Ausbeute auch aus 2.6-Di-tert.-butyl-4-chlorphenol das O-Thiocarbamat erhalten.

Beim 2.6-Di-tert.-butyl-4-fluorphenol gelingt die Synthese des O-Thiocarbamats über das Na-Phenolat, allerdings mit geringerer Ausbeute [27].

Das hier als Nebenprodukt isolierbare chinolide Dimerisierungsprodukt Bis-(1-fluor-3.5-di-tert.-butyl-4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yl) (f- Fluor statt Chlor) ist im Gegensatz zu den analogen Cl-, Br- und J-Verbindungen [32], bei denen mit zunehmender Größe des Halogenatoms die homolytische Abspaltung des Halogens begünstigt wird, so stabil, daß in diesem Fall die Reaktion beim chinoliden Dimeren stehen bleibt.

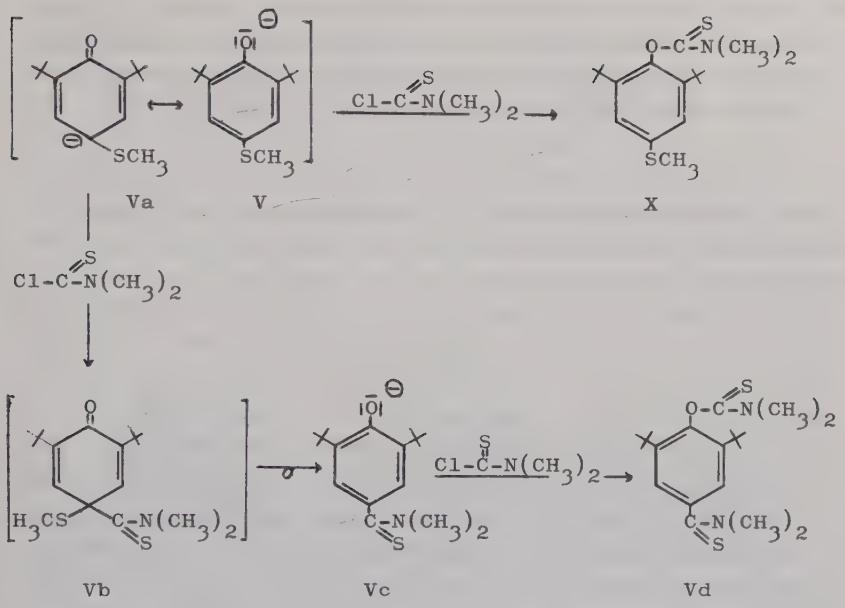
3.1. Synthese der N.N-Dimethyl-O-aryl-thiocarbamate aus den Phenolen I, II, V und VI

Die Darstellung der O-Thiocarbamate erfolgte ausschließlich nach der oben beschriebenen Methode A, wobei die in Dimethylformamid gelösten Phenole mit Natriumhydrid bei 0°C unter Stickstoff zunächst in die Phenolate und diese dann direkt mit N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid in die entsprechenden O-Thicarbamate übergeführt wurden.

Wie erwartet, verlief die Acylierung der Phenole I und VI mit den 4-Substituenten -CN und $-SO_2CH_3$ problemlos zu den entsprechenden O-Thiocarbamaten, wobei das N.N-Dimethyl-O-(4-cyan-2.6-di-tert.-butylphenyl)-thiocarbamat VII als

farblose, kristalline Substanz mit einer Ausbeute von 60 % und N.N-Dimethyl-O-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (VIII) als farblose, kristalline Verbindung mit 58 % Ausbeute erhalten wurde.
Die Synthese von N.N-Dimethyl-O-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (IX) aus Phenol II lieferte nur 22 % reines IX, was bei der elektronenziehenden Acetylgruppe überrascht. Stets wurden große Mengen an unverändertem Phenol zurückgewonnen.
Versuche, durch Überschuß an Natriumhydrid und N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, brachte keinen Erfolg. Es entstehen dabei lediglich dunkelbraune harzige Nebenprodukte, wahrscheinlich durch Reaktion am Acetylrest, die schlecht abgetrennt werden konnten und die Isolierung des Thiocarbamats erschwerten. Die relativ geringe Reinausbeute ist zum Teil aber auch auf die verlustreiche Trennung des O-Thiocarbamats von nicht umgesetztem Phenol durch Destillation und mehrfache Umkristallisation des rohen O-Thiocarbamats zurückzuführen. Die säulenchromatographische Trennung beider Substanzen an Kieselgel oder Aluminiumoxyd war in diesem Fall nicht möglich, da Phenol und O-Thiocarbamat auf Grund der stark polaren Acetylgruppe praktisch denselben RF-Wert besitzen.

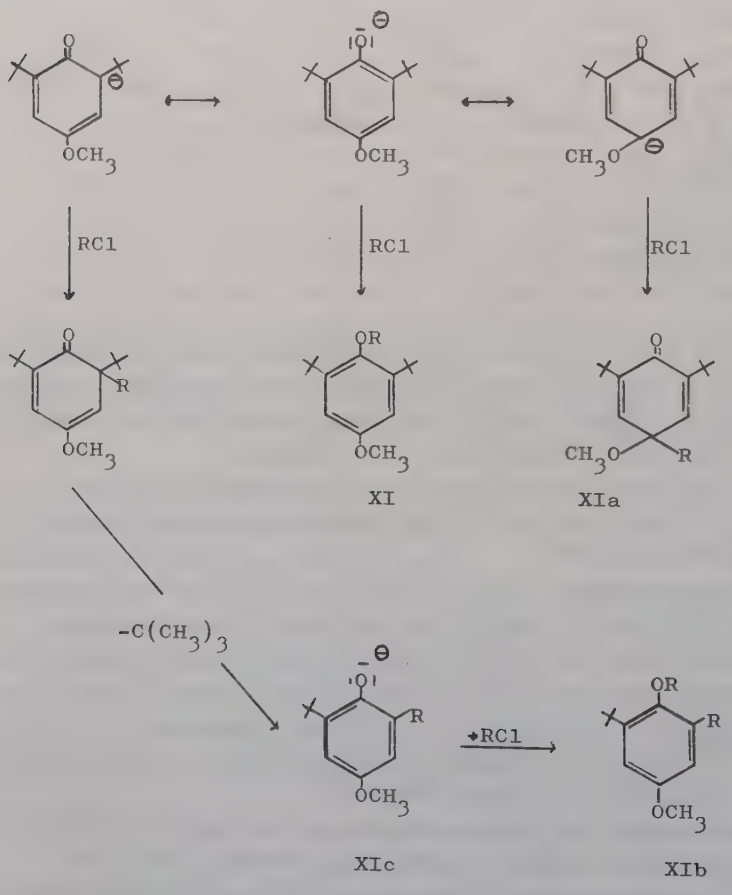
Bei der Acylierung von 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (V) konnte das O-Thiocarbamat X nur noch mit einer Ausbeute von 18 % isoliert werden.
Wie erwartet verläuft die Acylierung von V infolge der elektronenschiebenden Methylmercaptogruppe nicht mehr vorwiegend zum Thiocarbamidsäure-O-arylester.
Durch den elektronenschiebenden Effekt des p-Substituenten bedingt, entstehen in stärkerem Maße C-acylierte Nebenprodukte, die nur sehr schwer vom O-Thiocarbamat abtrennbar sind.



Auf Grund einer stärkeren Beteiligung der Grenzstruktur Va entsteht durch Acylierung am p-ständigen aromatischen C-Atom instabiles, chinolides Vb, das unter Abspaltung des $-SCH_3$-Restes und Rearomatisierung in Vc übergeht.
Durch den jetzt p-ständigen Thiocarbamoylrest aktiviert, reagiert Vc mit überschüssigem Thiocarbamoylchlorid zur Diacylverbindung Vd.
Beide Nebenprodukte, Vc als Phenol und Vd, konnten isoliert und mit NMR- und IR-Spektroskopie identifiziert werden.
Das IR-Spektrum von Vc zeigt außer der für sterisch gehinderte Phenole typischen OH-Bande bei 3419 cm^{-1} eine Thiocarbamoylbande bei 1515 cm^{-1}, das IR-Spektrum von Vd zeigt die für Thiocarbamidsäure-O-arylester charakteristischen Banden bei 1525 und 1195 cm^{-1}.
Im NMR-Spektrum von Vd beobachtet man die für die Struktur von Vd erwarteten Signale bei τ = 2,27 (arom.), τ = 6,55 ($-N(CH_3)_2$), τ = 6,4/6,85 ($-N(CH_3)_2$ je 3H) und τ = 8,5 (tert.-Butyl) im Verhältnis 2:6:3+3:18.

Vd erwies sich als identisch mit dem von W. Rundel [33] aus 2.6-Di-tert.-butylphenol neben dem einfachen O-Thiocarbamat erhaltenen N.N-Dimethyl-O-(4-dimethylthiocarbamoyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat.

Eine ähnliche Reaktionsfolge wie bei der Acylierung von V findet man bei der Umsetzung von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol zum O-Acylderivat XI, das nur noch mit 7 % Ausbeute isoliert werden konnte:



R = $-C(=S)-N(CH_3)_2$

Das im Vergleich zur analogen chinoliden Methylmercapto-verbindung Vb thermisch wesentlich stabilere XIa bildet bei dieser Acylierung das Hauptprodukt und konnte mit 40 % Ausbeute als gelbe kristalline Substanz isoliert werden.

Die Struktur von XIa folgt aus den Spektren. Im IR-Spektrum beobachtet man bei 1640/1625 cm^{-1} die charakteristischen Banden p-chinolider Systeme [44] (die O-Arylderivate weisen in diesem Bereich keine Banden auf). Das NMR-Spektrum zeigt anstelle der bei den O-Arylderivaten auftretenden aromatischen Protonen bei τ= 3,4 zwei äquivalente olefinische Protonen.

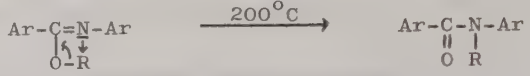
Aus den Mutterlaugen von XIa konnte in geringer Menge auch noch das Diacylderivat XIb isoliert werden.
Diese Verbindung entsteht vermutlich ausgehend von der o-chinoliden Grenzstruktur des Ausgangsphenols durch Acylierung in o-Stellung, Rearomatisierung unter Abspaltung der tert.-Butylgruppe zu XIc und anschließender O-Acylierung zu XIb. Das IR-Spektrum zeigt die Thiocarbamoylbanden bei 1534/1200 cm^{-1}. Die Struktur von XIb folgt aus dem NMR-Spektrum.

4. Thermische Isomerisierung (Newman-Kwart Umlagerung) der O-Arylthiocarbamate in die S-Arylthiocarbamate

Der entscheidende Schritt bei der Thiophenolsynthese nach der Newman-Kwart-Methode besteht in der thermischen Umwandlung von Thiocarbamidsäure-O-arylestern in die thermodynamisch stabileren Thiocarbamidsäure-S-arylester (eigentliche Newman-Kwart Umlagerung):

$$Ar\text{-}O\text{-}C(=S)\text{-}N(CH_3)_2 \xrightarrow[170\text{-}300^{\circ}C]{\triangle} Ar\text{-}S\text{-}C(=O)\text{-}N(CH_3)_2$$

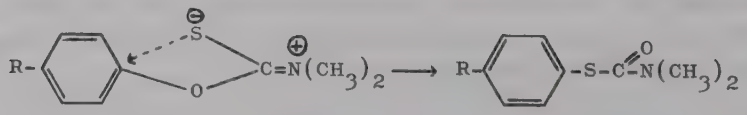
Sie ist eng mit der Chapman-Smiles-Umlagerung [34] von Arylimidoestern in Amide:



verwandt.

Die an zahlreichen O-Aryl-thiocarbamaten durchgeführte thermische Umlagerung zu den S-Aryl-thiocarbamaten [20, 35] zeigt, daß elektronenziehende Substituenten im aromatischen Teil in ortho-, vor allem aber in para-Stellung die Umlagerung wesentlich erleichtern und die erforderliche Umlagerungstemperatur um ein beträchtliches Maß herabsetzen. Während beispielsweise für die Umlagerung von N.N-Dimethyl-O-(4-dimethylamino-phenyl)-thiocarbamat eine Temperatur von 295° C erforderlich ist, genügt für die Umlagerung von N.N-Dimethyl-O-(4-nitrophenyl)-thiocarbamat eine Temperatur von 180° C [20].

Aus diesen Gründen und der Tatsache, daß N.N-Dialkyl-O-aryl-thiocarbamate bei der Umlagerung bessere Ergebnisse liefern als die von A.Schönberg beschriebene Umlagerung von O-Aryl-thiocarbonaten in die entsprechenden S-Aryl-thiocarbonate, wurde als Reaktionsmechanismus eine innermolekulare Umlagerung angenommen, wobei das Schwefelatom nucleophil am sauerstofftragenden aromatischen C-Atom angreift. Die nucleophile Kraft des Schwefels wird durch die polarisierende Wirkung der Dialkylaminogruppe erhöht und damit die Umlagerung erleichtert [20]:



Während die Thermolyse sterisch nicht gehinderter O-Aryl-thiocarbamate bei 170-270° C die S-Aryl-thiocarbamate mit Ausbeuten zum Teil bis zu 100 % liefert, erfordert die Isomerisierung o.o'-tert.-butylierter O-Aryl-thiocarbamate drastischere Bedingungen. Die Umlagerung wird durch die o-ständigen tert.-Butylgruppen so stark erschwert, daß sie

auch bei Temperaturen um 300° C nur sehr unvollständig verläuft.
Die Ausbeute an S-Aryl-thiocarbamat beträgt beispielsweise bei der p-CH_3-Verbindung selbst nach 45 Min. Verweilzeit bei 300-330° C nur 13 % [20]. Ähnlich verhält sich die 2.4.6-Tri-tert.-butylverbindung (frühere Versuche von W. Rundel).

Entscheidenden Einfluß auf Umlagerungsgeschwindigkeit und Ausbeute an S-Arylthiocarbamaten haben p-Substituenten mit induktivem bzw. mesomerem Effekt.
Wie vom Mechanismus her zu erwarten und wie von den sterisch nicht gehinderten Thiocarbamaten bekannt, liegen die Verhältnisse bei den durch elektronenziehende p-Substituenten wie z.B. -CN, -NO_2 aktivierten Verbindungen am günstigsten.
Versuche durch Verlängerung der Reaktionszeit und Erhöhung der Umlagerungstemperatur die Ausbeute an S-Thiocarbamaten zu steigern, brachten zwar eine Verminderung des nicht umgelagerten Anteils an Ausgangssubstanz, die jedoch hauptsächlich eine Zunahme tiefersiedender Zersetzungsprodukte zur Folge hatte.
Dadurch wird der Siedepunkt des Gemisches mehr und mehr herabgesetzt und die zur Umlagerung erforderliche Temperatur unterschritten. Oft tritt auch ab einer bestimmten Temperatur vollständige Zersetzung ein.
Dies konnte bei der Umlagerung von N.N-Dimethyl-O-(4-fluor-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat und in verstärktem Maße beim N.N-Dimethyl-O-(4-chlor-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat beobachtet werden [27].
Während beim Erhitzen dieser Verbindung bis 310° C und einer Reaktionszeit von 40 Min. 30 % umgelagertes Produkt isoliert werden konnte, tritt schon bei einer Temperaturerhöhung von 5° C vollständige Zersetzung unter Aufschäumen und Gasentwicklung ein, wobei elementarer Schwefel absublimiert. Man erhält dann kein Umlagerungsprodukt mehr.
Gleiches gilt für die leichter isomerisierbare 4-Nitroverbindung, die höchstens auf 270° C erhitzt werden darf, da bei höherer Temperatur spontane, nicht mehr kontrollierte Zersetzung eintritt [33].

Um optimale Isomerisierung zu erreichen, ist es daher günstig, für jedes O-Thiocarbamat eine individuelle Umlagerungstemperatur zu ermitteln, bei der die Umlagerung ausreichend schnell verläuft, aber noch keine zu starke Zersetzung erfolgt.

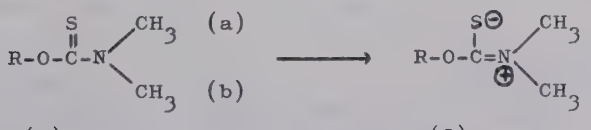
4.1. Umlagerung der O-Aryl-thiocarbamate VII, VIII, IX, X und XI

Für die praktische Durchführung der Umlagerung bei den hier dargestellten N.N-Dimethyl-O-(4-R-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamaten erwies sich folgendes Verfahren als das günstigste:
Die Verbindungen werden ohne Lösungsmittel 30-60 Min. unter Stickstoffatmosphäre am Sieden gehalten. Die zuerst farblosen O-Thiocarbamate nehmen bei fortschreitender Reaktion durch dabei entstehende tiefersiedende Zersetzungsprodukte braune bis dunkelbraune Farbe an und der Siedepunkt des Reaktionsgemisches fällt ab.
Die Isolierung und Reinigung der S-Arylverbindungen ist wesentlich schwieriger als bei nicht tert.-butylierten Verbindungen, da die Reaktion unvollständiger verläuft und größere Mengen schwer abtrennbarer Zersetzungsprodukte entstehen. Meist führt die Trennung über eine Kieselgelsäule oder Vakuumdestillation bei 0,1 Torr und anschließende Umkristallisation aus Petroläther (60-70° C) zum Ziel, wobei man leicht bräunliche Kristalle erhält, die erst durch mehrfaches Umkristallisieren unter großem Substanzverlust farblos zu bekommen sind.
So konnten aus den O-Thiocarbamaten VII und IX mit den p-Substituenten -CN, CH_3CO- die entsprechenden S-Thiocarbamate XII und XIV rein und mit guten Ausbeuten (57 bzw. 63 %) dargestellt werden.

Die Umlagerung der O-Thiocarbamate X und XI mit den p-Substituenten $-SCH_3$ und $-OCH_3$ ergaben wie erwartet, auch nach 60 Min. Reaktionszeit, Ausbeuten unter 10 % an reinen

S-Thiocarbamaten XIIIa bzw. XV. 50 % der Ausgangssubstanz konnte unverändert zurückgewonnen werden, der Rest war zersetzt. Zur Darstellung dieser Thiophenole mußten daher andere Wege beschritten werden.
Beim Thiophenol XX führte ein Umweg zum Ziel:
Durch Oxydation der Methylmercaptogruppe von V zur Methylsulfonylgruppe (Phenol VI *), die hinterher wieder zur Methylmercaptofunktion reduziert wurde, konnte die Umlagerung erreicht werden, gleichzeitig verbesserte sich die Ausbeute an O-Thiocarbamat gegenüber der 4-S-CH_3-Verbindung.
4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXIX) mußte dagegen auf andere Weise dargestellt werden.

Die Struktur der N.N-Dimethyl-S-aryl-thiocarbamate XII, XIII, XIV und XV ergibt sich aus den IR- und NMR-Spektren die deutlich von den Spektren der entsprechenden O-Arylthiocarbamate zu unterscheiden sind.
Während die IR-Spektren der O-Arylthiocarbamate Absorptionsbanden der Thiocarbamoylgruppe ($-O-C(=S)-NR_2$) bei 6,5 bzw. 8,5 μ auftreten, findet man bei den S-Aryl-thiocarbamaten eine scharfe, charakteristische Absorptionsbande der Carbamoylgruppe ($-S-CO-NR_2$) bei 6 μ (analog Amid $-C(=O)-NR_2$).
In den NMR-Spektren der O-Aryl-thiocarbamate findet man für die Protonen der beiden N-Methylgruppen im Normalfall ein Dublett bei τ = 6,53 - 6,6, da auf Grund der behinderten Drehung um die -C-N-Bindung, die durch einen starken Anteil der Resonanzstruktur 2 verursacht wird,



(1) (2)

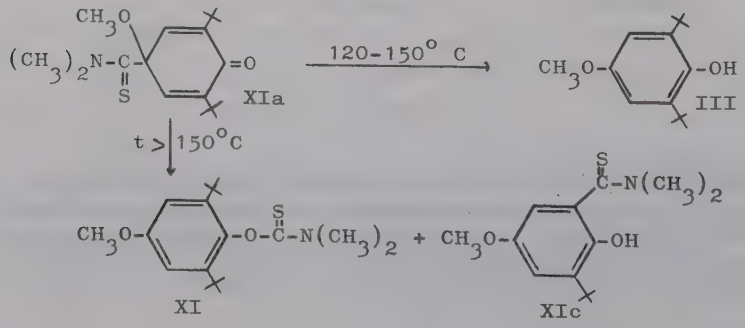
* Versuche, 2.6-Di-tert.-butyl-4-methylmercapto-thiophenol (XIX) nach der Methode von Newman-Kwart über die entsprechende 4-Sulfonsäure bzw. das 4-Sulfochlorid darzustellen, gelang nicht. Beide Verbindungen liessen sich mit N.N-Dimethyl-thiocarbamoylchlorid nicht in die O-Thiocarbamate überführen.

die beiden Methylgruppen a und b nicht mehr äquivalent sind[50]. Bei den O-Thiocarbamaten VII (4-R = -C≡N) und IX (4-R = $-COCH_3$) allerdings fallen, wie auch beim Nitroderivat, bei Raumtemperatur beide Signale zu einem (verbreiterten) Singulett bei τ = 6,55 zusammen.
Die NMR-Spektren der S-Arylthiocarbamate dagegen weisen für die $-CON(CH_3)_2$-Gruppe nur ein Signal bei τ = 6,88-6,95 auf.

4.2. Thermolyse von XIa

Ein anderes thermisches Verhalten als die O-Aryl-thiocarbamate zeigen - wie am Beispiel der Methoxyverbindung XIa zu erkennen - die chinoliden C-Acylierungsprodukte.

Erhitzt man die bei der Acylierung von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol als Hauptprodukt entstandene chinolide C-Acylverbindung XIa, die sich bei 113-114° C unzersetzt schmelzen läßt, so tritt bei etwa 150° C unter heftigem Aufschäumen Reaktion ein, wobei die Temperatur sprunghaft auf 180° C ansteigt, um nach kurzer exothermer Reaktion wieder abzufallen.
Als Thermolyseprodukte konnten durch Säulenchromatographie 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol (III), N.N-Dimethyl-O-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XI) und 4-Methoxy-2-(dimethyl-thiocarbamoyl)-6-tert.-butyl-phenol (XIc) isoliert werden.



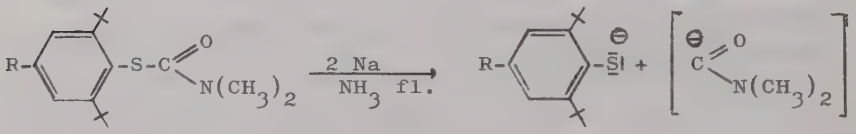
Während bei langsamem Hochheizen von XIa vom Schmelzpunkt bis zum Einsetzen der Spontanreaktion bei 150° C unter Abspaltung der Thiocarbamoylgruppe und Rearomatisierung vorwiegend Phenol III (25 %) neben 11 % XI und 14 % XIc entsteht, führt die Thermolyse bei raschem Hochheizen auf 150° C unter Umlagerung und Rearomatisierung vorwiegend zum O-Thiocarbamat XI (50 %) neben 15 % Phenol III und 25 % XIc.
Auf Grund dieses thermischen Verhaltens von XIa wäre es natürlich naheliegend, hier und in anderen Fällen die bei der Acylierung erhaltenen Gemische aus O- und 4-C-Acylderivat ungetrennt zur Isomerisierung einzusetzen.
Infolge der tiefer siedenden Neben- und Zersetzungsprodukte wird hierbei aber der Siedepunkt stark herabgesetzt und dadurch die erforderliche Umlagerungstemperatur nicht mehr erreicht. Es ist daher besser, in solchen Fällen in zwei Schritten mit zwischengeschalteter Reinigung des O-Thiocarbamats zu arbeiten.

4.3. Photolyse von 1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien-(2.5) (XIa)

In einem orientierenden Versuch wurde auch die Möglichkeit einer photochemischen Isomerisierung von XIa geprüft.
Aus Untersuchungen an chinoliden Verbindungen dieses Typs, z.B. dem 1-Methoxy-4-oxo-1.3.5-tri-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5) [54] ist bekannt, daß sich diese photochemisch über eine bicyclische Zwischenstufe u.a. in isomere Cyclohexadienone, oder Phenole umwandeln lassen.
Die Bestrahlung von XIa in Benzol mit einem Hg-Hochdruckbrenner bis zum Verschwinden der Ausgangsverbindung lieferte neben undefinierbaren Ölen ein kristallines Produkt in 55 % Ausbeute, bei dem es sich lt. Massenspektrum und Analyse um ein Isomeres von XIa handelt, nach den übrigen Befunden (IR, NMR, Schmp.) aber weder um das S- noch um das O-Arylthiocarbamat (XV bzw. XI), wohl scheint aber die Dimethylthiocarbamoylgruppierung noch als solche unverändert zu sein.

5. Spaltung der S-Arylthiocarbamate zu den Thiophenolen

Thiocarbamidsäure-S-ester können allgemein, wie verschiedene Beispiele von Newman und anderen Autoren [20, 36] zeigen, in methanolischer Lösung mit Natronlauge im Überschuß mit hohen Ausbeuten zu den Thiophenolen gespalten werden.
Unter diesen Spaltungsbedingungen sind aber die 2.6.di-tert.-butylierten S-Arylester völlig resistent. Zu ihrer Spaltung hat sich Natrium in flüssigem Ammoniak bestens bewährt. Hiermit erfolgt die Spaltung schnell und quantitativ an der gewünschten Stelle.



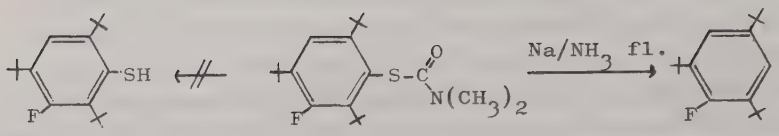
Nach dieser Methode, die analog zur Spaltung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenyl-benzoat [37] ausgeführt wird, konnten bereits mehrere 2.6-di-tert.-butylierte S-Aryl-thiocarbamate mit guten Ausbeuten in die entsprechenden Thiophenole übergeführt werden [27, 38].
Dieses Verfahren diente auch zur Spaltung der hier dargestellten S-Thiocarbamate XII, XIII und XIV.

Zur praktischen Durchführung der Spaltung wurden die in flüssigem Ammoniak gelösten bzw. suspendierten S-Arylthiocarbamate portionsweise mit der berechneten Menge Natrium versetzt. Infolge der leichten Oxydierbarkeit der Thiophenole, besonders im alkalischen Medium, muß während der ganzen Umsetzung unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden.

Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, wird am Ende der Reaktion etwas Natrium im Überschuß zugegeben, bis die Blaufärbung von in Ammoniak gelöstem überschüssigem Natrium für kurze Zeit bestehen bleibt. Beim S-Thiocarbamat XIII (4-R = $-SO_2CH_3$), wo durch Natriumüberschuß die Gefahr unerwünschter Bindungsspaltung besteht, ist es besser, mit stöchiometrischer Menge an Natrium zu arbeiten und eine evtl. geringere Thiophenolausbeute in Kauf zu nehmen.
Nach Aufarbeitung und Reinigung der Rohthiophenole durch Sublimation im Vakuum (0,1 Torr) bei 100° C und anschließender Umkristallisation des Sublimats wurde 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVI) mit 59 %, 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVII) mit 50 % Ausbeute als farblose, kristalline Substanz und 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII), das sich unter obengenannten Bedingungen nicht sublimieren läßt, nach mehrfachem Umkristallisieren des Rohprodukts als gelbliche, kristalline Verbindung mit 48 % Ausbeute erhalten.

5.1. Versuche zur Darstellung von 3-Fluor-2.4.6-tri-tert.-butyl-thiophenol (XIX)

Bereits in der Diplomarbeit wurde versucht, das 3-Fluor-2.4.6-tri-tert.-butyl-thiophenol (XIX) nach der Newman-Kwart-Methode aus 3-Fluor-2.4.6-tri-tert.-butylphenol darzustellen.
Während die Synthese des N.N-Dimethyl-O-arylthiocarbamats und dessen Umlagerung zum S-Thiocarbamat mit guten Ausbeuten gelang, lieferte die Spaltung des S-Thiocarbamats mit einer nicht exakt dosierten Menge Natrium nicht das gewünschte Thiophenol XIX, sondern ausschliesslich 2.4.6-Tri-tert.-butyl-fluorbenzol.



Für die unerwünschte Spaltung der Ar-S-Bindung sind zwei Möglichkeiten denkbar:
Entweder sie erfolgt direkt statt der S-C=O-Bindung wegen des erhöhten sterischen Drucks evtl. in Konkurrenz mit der S-C=O-Bindung, oder erst durch Natriumüberschuß nach vorausgegangener Spaltung der S-C=O-Bindung.
In einem zweiten Ansatz sollte deshalb versucht werden, durch Zugabe der genau berechneten Menge Natrium die Spaltung des S-Thiocarbamats an der gewünschten Stelle zu erreichen und den Angriff auf die Ar-S-Bindung zu vermeiden.
Bei diesem Spaltungsversuch, der im übrigen analog zum ersten Ansatz ausgeführt wurde, erhält man ein farbloses, kristallines Rohprodukt, das nach Reinigung durch Sublimation im Vakuum (0,1 Torr) bei 100° C farblose Kristalle vom Schmp. 131-138° C liefert.
Die Elementaranalyse ergab jedoch einen viel zu geringen Schwefelgehalt (S=3,22 %) im Vergleich zum reinen Thiophenol XIX (S=10,8 %).
Dies zeigt, daß unter den angewandten Bedingungen, auch beim Einsatz stöchiometrischer Mengen Natrium, bevorzugt die Ar-S-Bindung angegriffen wird und auf diese Weise bestenfalls ein Gemisch aus gewünschtem Thiophenol XIX und 2.4.6-Tri-tert.-butyl-3-fluorbenzol entsteht.
Durch mehrfache Umkristallisation des Gemisches aus Methanol und Aceton konnte das Thiophenol XIX auf ca. 60 % angereichert werden, wobei sich der Schmp. von 138° C auf 168° C erhöhte. Eine vollkommene Trennung in die reinen Komponenten gelang jedoch nicht, dazu war die vorhandene Substanzmenge zu gering.

Eine Möglichkeit zur Isolierung des Thiophenols XIX hätte in der Oxydation von XIX im Gemisch zum Disulfid und Abtrennung des Fluorbenzols durch Sublimation bestanden. Bei der Reduktion des Disulfids hätte jedoch erneut die Gefahr der Ar-S-Bindungsspaltung bzw. der Abspaltung des Fluorsubstituenten bestanden.

6. Darstellung von 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XX)

Die Synthese von 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XX) nach der Newman-Kwart Methode ist aus bereits genannten Gründen nur über den Umweg der Methylsulfonylverbindung möglich. Das dabei erhaltene 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII) muß dann zur entsprechenden Methylmercaptoverbindung XX reduziert werden.

6.1. Bekannte Reduktionsverfahren für Sulfone

Allgemein sind Sulfone sehr stabile Verbindungen, die nur sehr schwer zu den Sulfiden reduziert werden können. Selbst gegenüber starken Reduktionsmitteln wie Zinkstaub und Mineralsäure, Na- und K-Amalgam und Zinkstaubdestillation, sind sowohl aromatische als auch aliphatische Sulfone völlig resistent.
Bisher sind in der Literatur auch nur wenige und meist sehr spezielle Reduktionsverfahren bekannt geworden:
So beschrieben F.G. Bordwell und Mc Kellin [39] die Reduktion verschiedener aromatischer und aliphatischer Sulfone mit Lithiumaluminiumhydrid in großem Überschuß, wobei die Sulfide meist mit schlechter Ausbeute und teilweise nur als Quecksilberchlorid-Komplex isoliert wurden. Lediglich die vom Benzothiophen und Dibenzothiophen abgeleiteten Sulfone ergaben bei dieser Reduktion bessere Ergebnisse.
Eine moderne Variante dieser Methode ist die Reduktion von

von Sulfonen mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH):

$$R_2\text{-}SO_2 + 2(C_4H_9)AlH \longrightarrow R_2S + 2(C_4H_9)_2AlOH$$

Diese Reduktionsmethode führt laut Literatur mit guten Ausbeuten zu den Sulfiden und hat gegenüber der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid den Vorteil, daß die Sulfide frei und nicht als Komplex gebunden im Reaktionsgemisch vorliegen und somit leichter isoliert werden können.
Auf diese Weise gelang J.S. Gardner und S. Kaiser[40] die Reduktion aliphatischer und aromatischer Sulfone zu den entsprechenden Sulfiden mit Ausbeuten bis zu 70 %.
Wie bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid so ist auch hier die Reaktivität der einzelnen Sulfone sehr verschieden. Alicyclische Sulfone lassen sich leicht, aliphatische dagegen nur sehr schwer reduzieren. Aromatische Sulfone nehmen eine Zwischenstellung ein.
Nach dieser Methode sollte nun versucht werden, 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol zur entsprechenden Methylmercaptoverbindung zu reduzieren.
Da die Reduktion von Aryl-alkylsulfonen von Gardner und Kaiser nur am Beispiel des Methyl-phenylsulfons durch geführt wurde, die Reduktionsprodukte jedoch nicht isoliert und ausreichend identifiziert, sondern nur gaschromatographisch geprüft wurden, schien es zweckmäßig, den Reduktionsverlauf zuerst am einfach darzustellenden 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol zu studieren.

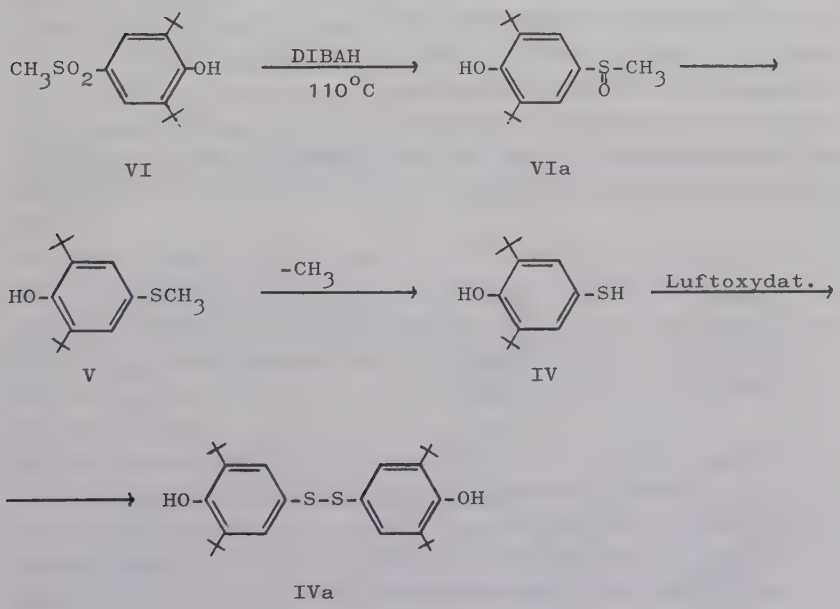
6.2. Reduktion von 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol (VI)

Dazu wurde entsprechend den Literaturangaben das in absolutem Toluol gelöste Phenol VI mit der berechneten Menge *) Diisobutylaluminiumhydrid versetzt und bei 110°C unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluß gekocht.

---

*) Bei der Berechnung der Na-Menge ist die Salzbildung an der -OH-Gruppe zu berücksichtigen.

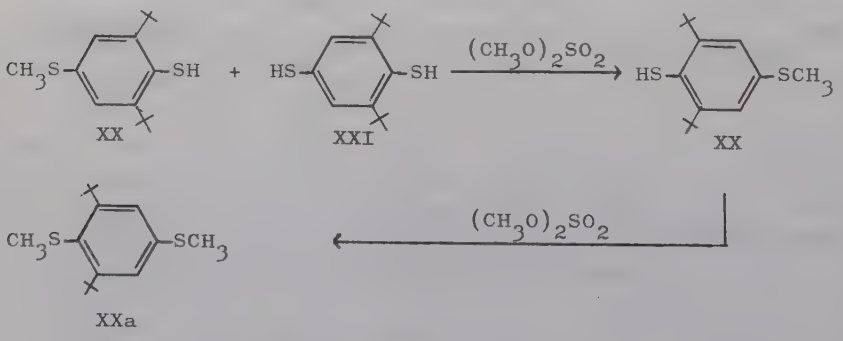
Zur Bestimmung der Reaktionsdauer wurden in regelmäßigen Zeitabständen dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und dünnschichtchromatographisch untersucht.
Nach 48 Stunden war nahezu alles Phenol umgesetzt. Die Reaktion wurde abgebrochen und die entstandenen Produkte mit präp. Dünnschichtchromatographie isoliert.
Neben wenig Ausgangsphenol VI (4 %) und farblosem Sulfoxyd VIa erhält man ein farbloses Öl,
in dem das Methylmercaptophenol zusammen mit Nebenprodukten vermutet wurde.
Die erneute dünnschichtchromatographische Auftrennung dieses Öls lieferte aber Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butylphenyl)-disulfid (IVa), das durch Oxydation von 4-Mercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (IV) entstanden sein mußte.
Es ist daher anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen bei der Reduktion der Sulfonylgruppe teilweise auch die Methylgruppe abgespalten wird und so ein Gemisch aus Mercaptophenol IV und Methylmercaptophenol V entsteht:



Nach diesen Ergebnissen war damit zu rechnen, daß auch bei der Reduktion von 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII) ein analoges Reaktionsprodukt-gemisch entstehen würde, das dann zu trennen wäre.

6.3. Reduktion von 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII)

Die Reduktion von XVIII wurde unter den im Vorversuch am Phenol VI ermittelten Bedingungen durchgeführt. Wie befürchtet wurde auch hier als Hauptprodukt ein gelbliches Öl erhalten, das zwar nach Dünnschichtchromatographie einheitlich zu sein schien, aber nicht kristallisierte. Nach Untersuchungen mit gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektroskopie handelte es sich dabei entsprechend wie im Vorversuch mit dem Phenol um ein Gemisch aus ca. 60 % der 4-Methylmercaptoverbindung XX (M^+= 268) und ca. 40 % der Mercaptoverbindung XXI (M^+= 254). Da infolge gleicher RF-Werte beider Substanzen eine dünnschichtchromatographische Trennung in die reinen Komponenten nicht möglich ist, wurde versucht, das Gemisch mit Dimethylsulfat zu methylieren, wobei davon ausgegangen wurde, daß wegen der sterischen Hinderung eine alleinige oder wenigstens eine überwiegende Methylierung der 4-SH-Gruppe zu erreichen wäre, so daß aus XX und XXI mehr oder weniger reines XX entstehen würde:

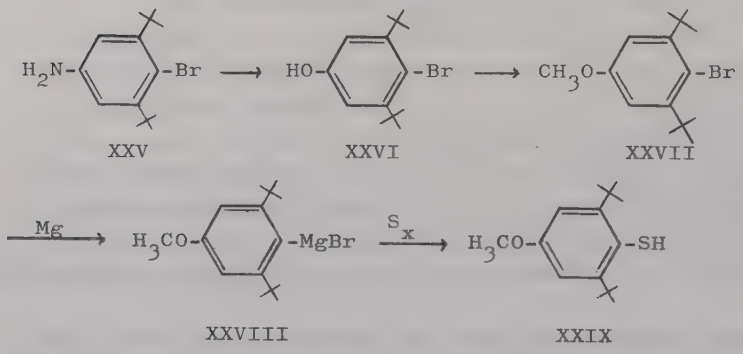


Man erhielt dabei wieder ein nicht kristallisierendes gelbliches Öl.
Untersuchungen mit Gaschromatographie und Massenspektroskopie ergaben, daß bei der Methylierung auch die sterisch gehinderte -SH-Gruppe verätherт wurde, also ein Gemisch aus vorwiegend 1.4-Bis-methylmercapto-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXa) und weniger 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XX) entstanden war.
Beim Versuch, XX und XXa präp. gaschromatographisch zu trennen, zersetzten sich die Verbindungen infolge zu langer Retentionszeit in der präparativen Säule.

Bei einem zweiten Ansatz wurde dann versucht, das Thiol XX und das Dithiol XXI auf chemischem Wege durch Ausschütteln mit wäßrigem Alkali zu trennen, da sich 2.6-Di-tert.-butylthiophenole mit wäßrigem Alkali so gut wie nicht als wasserlösliche Thiophenolate isolieren lassen.
Die Aufarbeitung des alkalischen Auszugs ergab ein gelbliches Öl, das nach kurzer Zeit kristallisierte.
Die Kristalle vom Schmp. 77-78°C konnten auf Grund des Massenspektrums (M^+ = 254) und des NMR-Spektrums (2 -SH-Protonen τ = 6,4 und 6,55) als 4-Mercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXI) identifiziert werden.
Aus der org. Phase wurde durch mehrfache DC-Trennung eine Fraktion isoliert, die nach NMR-Spektrum nahezu reines, auch nach längerem Liegen im Kühlschrank nicht kristallisierendes 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XX) war.
Schonende Oxydation der nach den ESR-Versuchen verbleibenden Reste von XX mit Jodlösung lieferte ein gelbes Glas.
Aus diesem konnte durch mehrfache Umkristallisation aus Essigester sehr langsam kristallisierendes Bis-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid (XXII) erhalten werden.
Wie von anderen Bis-(2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfiden bereits bekannt[51] zeigt auch das NMR-Spektrum von XXII eine Verbreiterung und Aufspaltung des Signals der o-Tert.-butylgruppen, die durch Rotationshinderung um die S-S- bzw. C-S-Bindungen in diesen Disulfiden nicht äquivalent sind.

7. Synthese von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXIX)

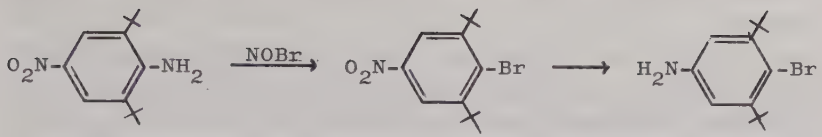
Wie schon erwähnt, scheitert die Darstellung 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole mit elektronenschiebenden p-Substituenten nach der Methode von Newman und Kwart an der zu geringen Isomerisierungsgeschwindigkeit der entsprechenden O-Aryl-thiocarbamate, die außerdem nur mit schlechter Ausbeute darstellbar sind.
So wurden beispielsweise die S-(4-R-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamate XIIIa und XV (R = $-SCH_3$, $-OCH_3$) mit weniger als 2 % Ausbeute aus den entsprechenden Phenolen erhalten.
Deshalb wurde hier ausgehend vom Bromanilin XXV der unten skizzierte Weg über die Grignardverbindung und deren Umsetzung mit elementarem Schwefel gewählt (Methode b Seite 6):



XXV XXVI XXVII

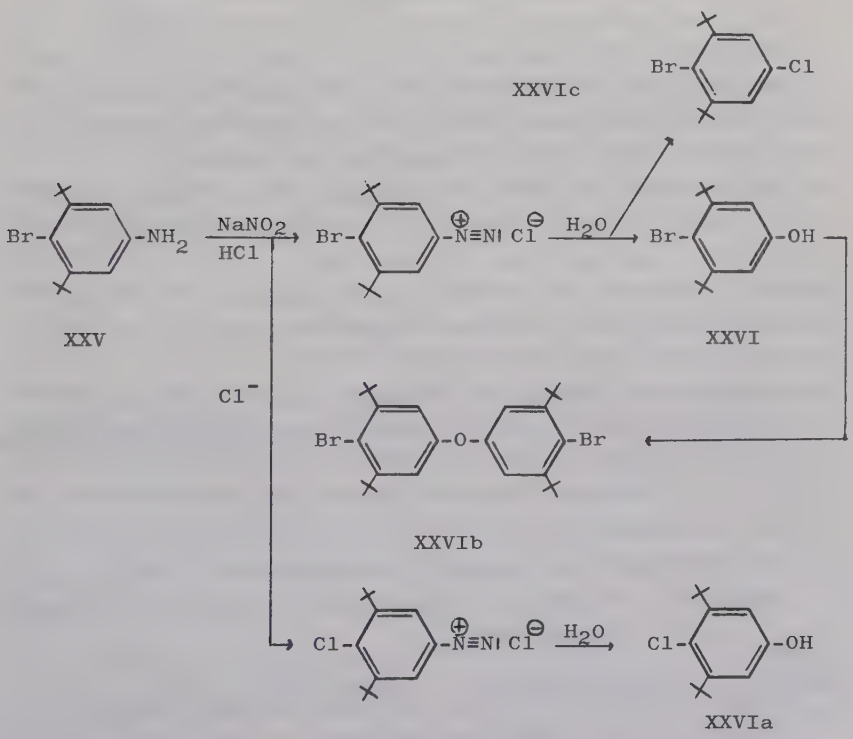
XXVIII XXIX

Das als Ausgangssubstanz zur Synthese des 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenols (XXIX) benötigte 4-Brom-3.5-di-tert.-butylanilin (XXV) erhält man aus 4-Nitro-2.6-di-tert.-butylanilin (XXIII) durch Umsetzung mit Nitrosylbromid zum 4-Nitro-2.6-di-tert.-butyl-brombenzol (XXIV), dessen katalytische Reduktion glatt das gewünschte Bromanilin XXV liefert [38]:



XXIII XXIV XXV

Die Umwandlung des Bromanilins XXV in das entsprechende Bromphenol XXVI durch Diazotierung und Verkochen der Diazoniumlösung wurde in Analogie zur Diazotierung und Verkochung von 3.5-Di-tert.-butyl-4-nitranilin zum entsprechenden Nitrophenol ausgeführt [41]:



XXV XXVI XXVIb XXVIa XXVIc

Dazu wurde das in Eisessig gelöste Bromanilin XXV mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0°C diazotiert und die

Diazoniumlösung durch Einfließenlassen in siedendes Wasser verkocht.
Nach Aufarbeitung erhält man ein gelbliches, kristallines Rohprodukt und nach Umkristallisation farblose Kristalle vom Schmp. 143-144°C.
Dieses Kristallisat war jedoch, wie sich erst während der Weiterverarbeitung herausstellte *) nicht einheitlich, sondern ein Gemisch aus dem gesuchten Bromphenol XXVI und einem kleineren Anteil des entsprechenden Chlorphenols XXVIa. Offenbar erfolgte unter dem aktivierenden Einfluß der Diazoniumgruppe während der Diazotierung in gewissem Umfang eine nucleophile Verdrängung des Broms durch Chloridionen aus der zum Diazotieren zugesetzten Salzsäure **).
Als weitere Nebenprodukte konnten aus der Mutterlauge des Bromphenols XXVI gelbliche Kristalle von Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-brompheny1)-äther (XXVIb) und farblose Kristalle von 1-Brom-2.6-di-tert.-butyl-4-chlorbenzol (XXVIc) isoliert und massenspektroskopisch identifiziert werden.
Analoge Produkte beobachtet man auch bei der Darstellung von 3.5-Di-tert.-butyl-4-nitrophenol aus 3.5-Di-tert.-butyl-4-nitranilin[41] auf diesem Wege.
Methylieren des vermeintlich reinen Bromphenols XXVI mit Dimethylsulfat lieferte die Methoxyverbindung in farblosen Blättchen vom Schmp. 54-55°C.
Das NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigte jedoch eine Verdoppelung aller Signale, die mit der angenommenen Struktur nicht in Einklang war.

---

*) Das NMR-Spektrum dieser Verbindung wurde - erst nach der Weiterverarbeitung - zusammen mit der Methoxyverbindung (s.S. 35) aufgenommen.

**) Durch Verwendung von HBr anstelle von HCl ließe sich dieser Effekt sicher ausschalten. Die Diazotierung und Verkochung in schwefelsaurer Lösung lieferte ebenfalls chlorphenolfreies Bromphenol, aber in sehr mäßiger Ausbeute.

Dieselbe Signalverdoppelung beobachtete man dann auch im NMR-Spektrum des zuvor dargestellten 4-Brom-3.5-di-tert.-butylphenols (XXVI).

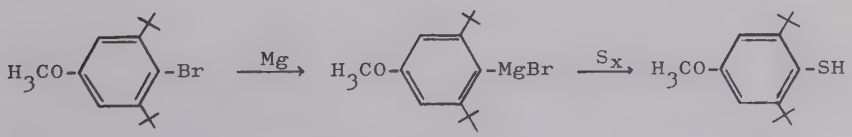
Daraufhin wurde die auf der DC-Platte einheitlich scheinende Methoxyverbindung gaschromatographisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß ein Gemisch aus zwei Komponenten vorlag. Trennungsversuche durch Umkristallisation und Dünnschichtchromatographie waren erfolglos.

Erst durch präp. Gaschromatographie konnte das Gemisch in die reinen Komponenten getrennt werden.

Aus 1 g Gemisch wurden 0,6 g farbloses 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-brombenzol (XXVII) vom Schmp. 59° C und 0,2 g 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-chlorbenzol (XXVIIa) vom Schmp. 60,5 - 61° C isoliert.

Die NMR- und IR-Spektren beider Verbindungen weisen nur geringe Unterschiede auf. So findet man im NMR-Spektrum der Bromverbindung XXVII das Signal der Tert.-butylprotonen bei τ = 8,44 und bei der Chlorverbindung XXVIIa bei τ = 8,5. Die IR-Spektren sind bis auf eine Bande im langwelligen Bereich (Bromverbindung: 13,6μ und Chlorverbindung: 13,5μ) nahezu gleich.

Da die gaschromatographische Trennung der gesamten Substanzmenge zu aufwendig gewesen wäre und das Chloranisol bei den nachfolgenden Synthesestufen nicht stört, dort aber leichter abgetrennt werden kann, wurde zur Synthese des 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylthiophenols (XXIX) das Chlor-Bromanisolgemisch eingesetzt d.h. das Bromanisol XXVII in die entsprechende Grignardverbindung übergeführt und diese dann mit elementarem Schwefel zum Thiophenol umgesetzt:



XXVII XXVIII XXIX

Als Reaktionsprodukt wurde ein gelbes Öl erhalten,das nach Beilsteinprobe noch halogenhaltig war.
Es war anzunehmen, daß es sich dabei um das reaktionsträgere Chloranisol XXVIIa handelte, das nicht grignardiert und geschwefelt wurde.
Trennungsversuche mit Dünnschichtchromatographie an Kieselgel waren erfolglos, da beide Verbindungen praktisch gleiche RF-Werte besitzen.
Die Destillation des Öls und Umkristallisation des Destillats aus Methanol lieferte zwar farblose Kristalle vom Schmp. 53-54°C., die jedoch immer noch halogenhaltig waren und laut NMR-Spektrum mindestens zwei Verbindungen enthielten.
Als weiterer Bestandteil des Rohprodukts konnte aus der Mutterlauge 3.5-Di-tert.-butylanisol isoliert werden, das bei der Reaktion durch Hydrolyse nicht vollständig mit Schwefel umgesetzter Grignardverbindung bzw. durch Feuchtigkeitsspuren während der Grignardierung entstand.
Zur Reingewinnung des Thiophenols wurde das Rohprodukt schließlich mit Hexacyanoferrat-III-Lösung zum Disulfid oxydiert und das Chloranisol XXVIIa aus dem Rohdisulfid durch Sublimation im Vakuum entfernt.
Durch Reduktion des bei der Sublimation zurückbleibenden Disulfids mit Lithiumalanat in absolutem Äthylenglykoldimethyläther konnte dann das gewüschte 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylthiophenol (XXIX) gaschromatographisch rein in farblosen, am Licht sich schnell rosa färbenden Blättchen vom Schmp. 61-62°C erhalten werden.

III. Dehydrierung der Thiophenole und Untersuchung der Radikale

1. Dehydrierung

Wie eingangs schon erwähnt, erhält man bei der Dehydrierung und Photolyse 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole Radikale mit einer Lebensdauer von Minuten, denen auf Grund ihres ESR-Spektrums und anderer Befunde, die Struktur von 2.6-di-tert.-butylierten Arylschwefelradikalen mit weitgehender Lokalisierung des einsamen Elektrons am Schwefel zugeschrieben wird [17].
Für die Bildung dieser "stabilen" Aryl-S-Radikale durch Dehydrierung von Thiophenolen in Lösung sind große raumfüllende Gruppen wie z.B. Tert.-butylgruppen in beiden o-Stellungen zur -SH Gruppe unbedingt erforderlich.

Über den Einfluß von p-Substituenten auf die Stabilität von Arylschwefelradikalen liegen bislang jedoch widersprüchliche Ergebnisse vor.
Während U. Schmidt bei nicht o-tert.-butylierten Thiophenolen einen stabilisierenden Einfluß elektronenschiebender p-Substituenten wie der Phenyl- und vor allem der Dimethylaminogruppe beobachtete, ist nach Versuchen von W. Rundel genau das Gegenteil der Fall.
So konnte bei der Dehydrierung von 4-Dimethylamino-2.6-di-tert.-butylthiophenol kein entsprechendes Schwefelradikal beobachtet werden. Zudem erwies sich diese Verbindung selbst in festem Zustand als sehr oxydationsempfindlich.
Allerdings wurde von U. Schmidt die Stabilität der S-Radikale nicht wie bei W. Rundel in Lösung bei konst. Temperatur, sondern aus der Zerfallstemperatur (Verschwinden der "Radikalfarbe" beim Auftauen) der durch Gasphasenphotolyse aus den Disulfiden erzeugten und bei tiefen Temperaturen ausgefrorenen Radikale bestimmt.
Um diese widersprüchlichen Befunde zu klären, wurden die hier synthetisierten 4-R-2.6-di-tert.-butylierten Thiophenole

in Lösung sowohl auf chemischem Wege mit Dibenzoylperoxyd, als auch photolytisch durch Bestrahlen mit UV-Licht geeigneter Wellenlänge dehydriert und die dabei intermediär auftretenden Aryl-S-Radikale mit ESR-Spektroskopie untersucht.

1.1. Dehydrierung mit Dibenzoylperoxyd

Kurzlebige Radikale wie Alkoxy-, Alkyl- oder Phenylradikale, die normalerweise durch ESR-Spektroskopie nicht nachweisbar sind, vermögen Verbindungen mit leicht abstrahierbarem Wasserstoff, wie z.B. Thiophenole zu stabileren Sekundärradikalen zu dehydrieren, die dann durch ESR-Spektroskopie nachweisbar sind.
Für die Dehydrierung von 2.6-di-tert.-butylierten Thiophenolen hat sich als Radikalgenerator thermisch zerfallendes Dibenzoylperoxyd bestens bewährt [17].

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5\cdot + 2CO_2$$

$$C_6H_5\cdot + ArSH \longrightarrow ArS\cdot + C_6H_6$$

Im Gegensatz zur photolytischen Dehydrierung erhält man so eine über mehrere Stunden gleichbleibende Radikalkonzentration die größer ist als die mit anderen Methoden erreichbare.

Zur praktischen Durchführung wurden die hier dargestellten Thiophenole in Benzol gelöst, mit Dibenzoylperoxyd versetzt und unter Stickstoff in dünnwandigen Glasröhrchen direkt im Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers erhitzt.
Beim Erwärmen der Proben beobachtet man ein stetiges Anwachsen des ESR-Signals, bis bei ca. 80° C die optimale Radikalkonzentration erreicht ist.
Steigert man die Temperatur auf über 80° C, so lässt sich die von der Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds und der Lebensdauer der Sekundärradikale abhängige stationäre Radikalkonzentration noch etwas steigern, um dann bei Temperaturen übe

90°C schlagartig um den Faktor 10 abzunehmen.
In allen Fällen wurde ein einzelnes, ca. 2,5 Gauß breites symmetrisches ESR-Signal ohne erkennbare Hyperfeinstruktur bei einem H_o-Feld von ca. 3300 Gauß entsprechend einem g-Faktor von ca. 2,010 beobachtet (Abb. 1).

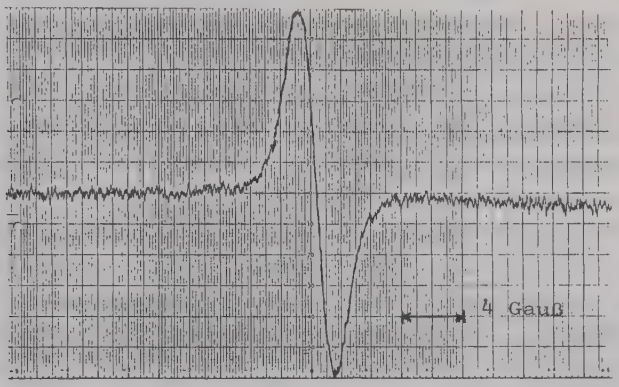


Abb. 1 ESR-Signal 4-R-2.6-di-tert.-butylierter Arylschwefelradikale in Benzol bei 80°C

Dieselben Ergebnisse wurden auch von W. Rundel bei der Dehydrierung und ESR-Messung anderer 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole gefunden.

1.2. Photolyse

Eine andere Methode zur Dehydrierung und Erzeugung von Arylschwefelradikalen ist die Bestrahlung der Thiophenole in Lösung mit UV-Licht geeigneter Wellenlänge. Sie kann entweder direkt im ESR-Gerät mit einem Hg-Hochdruckbrenner oder auch außerhalb des ESR-Geräts mit einer Hg-Niederdrucklampe erfolgen.
Belichtet man Lösungen der 4-R-2.6-Di-tert.-butyl-thiophenole in Benzol oder CCl_4 in einem Quarzröhrchen unter Stickstoff mit einer Hg-Niederdrucklampe, so beobachtet man nach wenigen Minuten Bestrahlungszeit im ESR-Spektrum Signale, deren Intensität bei konstanter Temperatur mit der Zeit abnimmt.

Form, Linienbreite, fehlende Hyperfeinstruktur und Lage im H_o-Feld entspricht vollkommen den Signalen die man bei der Dehydrierung mit Dibenzoylperoxyd erhält.
Dieselben Signale, allerdings mit verminderter Intensität, findet man auch beim Belichten der Thiophenollösungen direkt in der Cavity des ESR-Geräts, wobei das während der Belichtungszeit ständig anwachsende Radikalsignal nach ca. 5 Minuten sein Maximum erreicht.
Beim Ausblenden des UV-Brenners beobachtet man einen sofortigen Anstieg der Signalintensität um ca. Faktor 4, der beim Wiederaufblenden ebensoschnell wieder verschwindet.

Dieser Hell-Dunkeleffekt wurde auch schon von W. Rundel [17] bei der Photolyse 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole beobachtet, sowie von D. Griller und K.U. Ingold und L.R.C. Barclay [42] bei der Photolyse von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol, bestätigt.
Als mögliche Ursache für das scheinbar spontane Anwachsen der Radikalkonzentration beim Abschalten der UV-Lampe werden CIDEP-Effekte *[42] oder Einflüsse der UV-Strahlung auf das Radikal-Dimergleichgewicht:

$$2\ \text{Ar-S}\cdot \rightleftharpoons \text{ArS-SAr}$$

angenommen. Eine eindeutige Klärung der Ursache dieses Effekts steht jedoch noch aus.

2. Zur Hyperfeinstruktur

Aussagen über die Struktur freier Radikale, insbesondere über die Verteilung des Radikalelektrons im Molekül, wie sie hier zur Beurteilung von Substituenteneinflüßenauf die Stabilität der hier zu untersuchenden Arylschwefelradikale erforderlich sind, erhält man hauptsächlich aus der durch Kopplung des Spinelektrons mit den magnetischen Momenten der Atomkerne entstehenden Hyperfeinstruktur.

---

*CIDEP = Chemisch induzierte dynamische Elektronenpolarisation

Sie tritt immer dann auf, wenn das Radikalelektron in unmittelbarer Umgebung eines Atomkerns mit einem von Null verschiedenen magnetischen Moment eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt.
Aus der Größe der Aufspaltung, die der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons in der Umgebung der die Aufspaltung bewirkenden Atomkerne direkt proportional ist, läßt sich die Spindichte des einsamen Elektrons innerhalb des Radikalmoleküls ermitteln.
Während man so beispielsweise bei 4-R-2.6-di-tert.-butylierten Phenoxylen aus der im ESR-Spektrum gefundenen Hyperfeinstruktur auf Grund der Kopplung des Radikalelektrons sowohl mit den meta-Protonen, den Protonen der Tert.-butylgruppen, als auch den Protonen der p-Substituenten (Methyl-, Äthyl-, Propyl-) eine Delokalisierung des Radikalelektrons nachweisen und aus den Kopplungsparametern die Elektronenverteilung im Molekül bestimmen konnte, wurde bei den bisher untersuchten 2.6-di-tert.-butylierten Arylschwefelradikalen nur ein Einliniensignal ohne erkennbare Hyperfeinstruktur gefunden.
Allerdings ist das Signal breit im Vergleich zu den Phenoxylen und deshalb eine geringe Hyperfeinstruktur unter Umständen nicht erkennbar.
ENDOR-Messungen*), die möglicherweise eine bessere Auflösung des Signals ergeben hätten, sind jedoch wegen zu geringer Intensität nicht gelungen.
Auch die Einführung von p-Substituenten mit starkem mesomerem und induktivem Effekt in das Radikalmolekül führte, wie die hier untersuchten Beispiele verschiedener 4-R-2.6-di-tert.-butylierter Arylschwefelradikale zeigten, im ESR-Spektrum zu keiner erkennbaren Hyperfeinstruktur.
Selbst bei der Dehydrierung von 3-Fluor-2.4.6-tri-tert.-butylthiophenol, wo auf Grund der im Vergleich zur Protonen-HFS größeren Fluor-HFS evtl. eine Hyperfeinstruktur zu erwarten gewesen wäre, erhielt man ebenfalls nur das Einliniensignal.
Überraschenderweise zeigte jedoch das ESR-Spektrum bei der Dehydrierung von 4.6-Di-tert.-butyl-3-fluorthiophenol

---

*) ENDOR = Elektron-Nuclear Double Resonance

nach der Dibenzoylperoxydmethode ein Triplett im Verhältnis 1:2:1 mit einem Linienabstand von 2 Gauß und einer Linienbreite von 1 Gauß, das bei 80°C über mehrere Stunden und bei Zimmertemperatur über mehrere Tage stabil war.
Wie aber eingangs schon erwähnt, tritt bei der Dehydrierung von Thiophenolen mit nur einer zur SH-Gruppe o-ständigen Tert.-butylgruppe unter diesen Bedingungen keine nachweisbare Radikalbildung auf.
Es ist daher unwahrscheinlich, daß das beobachtete Triplett vom entsprechenden Schwefelradikal herrührt. Dagegen spricht weiter, daß erstens bei der Messung einer photolysierten Probe kein Radikalsignal beobachtet werden konnte, zweitens, daß das ESR-Signal bei der Dehydrierung nicht wie üblich sofort, sondern erst nach 15 Min. langem Erhitzen auftritt und drittens, der im Vergleich mit den Thiylen kleinere g-Faktor von g = 2,00875.
Vermutlich gehört diese Triplett zu einem anderen Reaktionsprodukt des Thiophenols mit Benzoylperoxyd, möglicherweise zu einem Sauerstoffradikal.
Die präp. dünnschichtchromatographische Aufarbeitung der Probe lieferte jedoch kein entsprechendes Folgeprodukt, was nicht gegen ein solches spricht, da die untersuchte Probenmenge zu gering war.

2.1. ^{33}S-Aufspaltung

Eine Spinwechselwirkung des Radikalelektrons wurde bei Arylschwefelradikalen bisher nur bei der Dehydrierung von 2.4.6-Tri-tert.-butylthiophenol [17] gefunden, das zu 11 % mit dem kernmagnetischen Isotop ^{33}S (Kernspin 3/2) angereichert war. Bei diesem Radikal beobachtet man ein von der Kopplung des einsamen Elektrons mit dem Isotop ^{33}S herrührendes Quartett im Verhältnis 100:12 mit einer Aufspaltung von $a_{^{33}S}$ = 14,5 Gauß bei einer Linienbreite von 2,8 Gauß.
Dieselbe Spinwechselwirkung, jedoch mit natürlichem ^{33}S (0,74 %) wurde bei den hier untersuchten und auf Grund der elektronenziehenden Substituenten relativ langlebigen,

bei der Dehydrierung von 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol und 3-Fluor-2.4.6-tri-tert.-butyl-thiophenol erhaltenen Radikalen im ESR-Spektrum bei sehr hoher Verstärkung gefunden.
Allerdings erhielt man nur die äußeren Signale des Quartetts mit einer Linienbreite von 2,5 Gauß und einer Aufspaltung von $a_{^{33}S}$ = 13,8 Gauß für das 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl-thiyl.

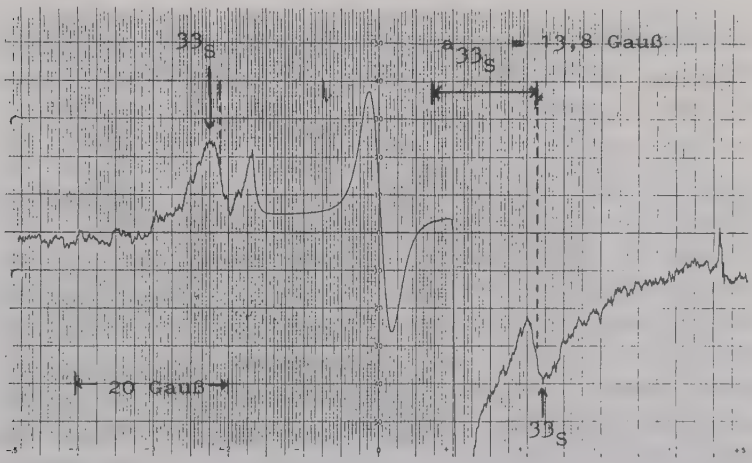


Abb. 2 ESR-Spektrum des 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl-thiyls bei hoher Verstärkung. Mitte unempfindlich registriert (1:200).

Da die Größe der Aufspaltung gemessen in Gauß der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons am Schwefel direkt proportional ist, läßt sich aus der Abnahme der gefundenen Kopplungsparameter bei substituierten Arylschwefelradikalen mit steigender elektronenziehender Eigenschaft des Substituenten eine Verringerung der Spindichte am Schwefel herleiten.
Bei den Radikalen mit elektronenschiebenden p-Substituenten ($-OCH_3$, $-SCH_3$) ist die ^{33}S-Aufspaltung nicht zu beobachten. Die bei der Dehydrierung dieser Thiophenole nach der Benzoylperoxyd-Methode erreichbare stationäre Radikalkonzentration ist infolge der kurzen Lebensdauer dieser Radikale zu gering, um im ESR-Spektrum selbst bei hoher Verstärkung eine für das

Auffinden dieser Isotopenaufspaltung ausreichende Signalintensität zu erhalten.
Zu weiteren Aussagen über Substituenteneinflüße auf die Spindichte ϱ_S am Schwefel bei den hier vorliegenden Radikalen gelangt man unter Verwendung der experimentell bestimmbaren g-Faktoren.

3. g-Faktoren

Der g-Faktor, der sich bei bekannter Frequenz des Wechselfelds aus der Resonanzfeldstärke H des statischen Feldes nach der Gleichung:

$$h\nu = g\mu_B \cdot H_o$$

ermitteln läßt, bestimmt die Lage des ESR-Signals auf der H_o-Skala. Er ist für jedes Radikal eine Konstante. Ihr Wert für das freie Elektron beträgt 2,0023. Für Schwefelradikale findet man, verursacht durch die große Spin-Bahn-Kopplung beim Schwefel etwas höhere Werte, die bei den hier untersuchten bei ca. 2,010 liegen.
Da der g-Faktor direkte Proportionalität zur Spindichte am Schwefel aufweist, läßt sich aus präzisen g-Messungen an den hier vorliegenden p-substituierten Arylschwefelradikalen unter Umständen ein Substituenteneinfluß auf die Spindichte am Schwefel nachweisen und eine Beziehung zwischen g-Faktor und den Hammettkonstanten der verschiedenen p-Substituenten auffinden.
Zur Bestimmung der g-Faktoren wurden die Thiophenole nach der Dibenzoylperoxydmethode bei 80° C dehydriert und die g-Faktoren der entstandenen Radikale nach der Relativmethode gegen 4-Butoxy-2.6-di-tert.-butylphenoxyl als Standard nach der Gleichung

$$g_x = g_o \left(1 + \frac{\Delta H + f}{H_o} \right) \quad *)$$

bestimmt.[52]

---

*) g_x = g-Probe; g_o = g-Standard (2,004627)
H_o = Resonanzfeldst. Standard; H_x = Resonanzfeldst. Probe
f = Gerätekonst. (0,05 Gauß); $\Delta H = H_x - H_o$

Die ermittelten g-Faktoren sind nach steigenden Werten in Tabelle 1 eingetragen und den entsprechenden Hammettkonstanten σ/p gegenübergestellt.

Tabelle 1

g-Faktoren und Hammettkonstanten σ/p der 4-R-2.6-Di-tert.-butyl-aryl-schwefelradikale

R	g-Faktor	Hammett σ/p
$-SCH_3$	2,00985	-0,047
-CN	2,01004	+0,620
$-SO_2CH_3$	2,01006	+0,728
$-NO_2$	2,0100 (Lit.41)	+0,778
$-COCH_3$	2,01015	+0,516
$-C_6H_5$	2,01023	-0,01
-F	2,01025	+0,062
$-C_4H_9$	2,01028	-0,197
$-CH_3$	2,01029	-0,170
$-OCH_3$	2,01037	-0,268

Um aus diesen Messungen einen Einfluß des p-Substituenten auf die g-Werte bzw. Hammettverhalten ableiten zu können ist, da die gemessenen g-Werte erst in der 4. oder 5. Dezimale differieren, eine Mindestmessgenauigkeit von 10^{-4} erforderlich. Ausschlaggebend für die Fehlergrenze der gemessenen g-Faktoren ist die Genauigkeit mit der das Zentrum des Resonanzsignals bestimmt werden kann.
Dies hängt wiederum von der Linienbreite des Signals, sowie von dessen Signal-Rauschverhältnis ab.
Bei den hier vorliegenden Radikalen wurden Resonanzsignale mit Linienbreiten von ca. 2,5 Gauß erhalten, wobei das Signal-Rauschverhältnis vernachlässigbar klein ist.
Die Genauigkeit mit der das Zentrum dieser Signale bestimmt werden kann, beträgt ± 0,5 Gauß, was bei den g-Faktoren einer Fehlergrenze von ± 0,00003 entspricht.

Zum Vergleich der g-Faktoren mit den Hammett-Konstanten σ/p der verschieden p-substituierten Arylschwefelradikale wurden in Abb. 3 beide Werte in Abhängigkeit voneinander graphisch dargestellt.

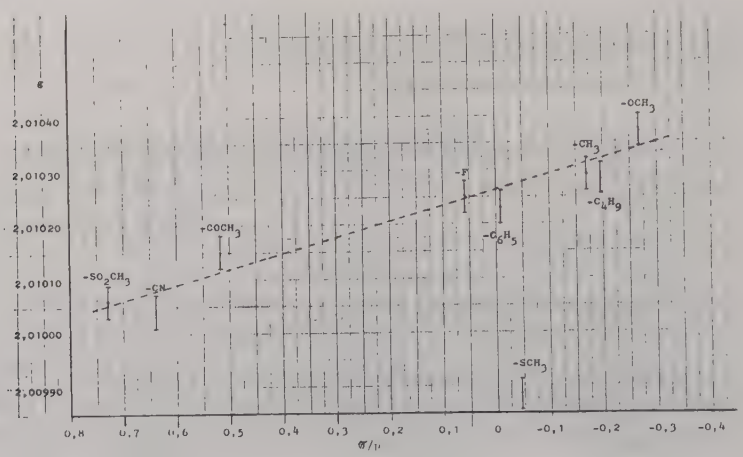
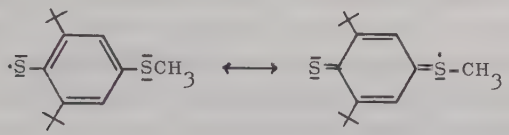


Abb. 3 Abhängigkeit des g-Faktors der 4-R-2.6-di-tert.-butylierten Arylschwefelradikale von den entsprechenden Hammett-Konstanten σ/p

Aus dieser Darstellung läßt sich deutlich eine Abnahme der g-Werte mit zunehmend elektronenziehender Eigenschaft des p-Substituenten erkennen.
Ob eine lineare Proportionalität zwischen beiden Werten besteht, wie sie in der Darstellung angedeutet wurde, ist nicht eindeutig zu beurteilen, da die g-Wert-Differenzen aufeinanderfolgender g-Werte relativ klein gegenüber der Fehlergrenze sind.
Qualitativ läßt sich jedoch aus der Abnahme des g-Faktors bei stärker werdendem Elektronenzug des p-Substituenten auch eine Verringerung der Spindichte am Schwefel nachweisen.
Die starke Abweichung des für das 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl-thiyl ermittelten g-Wertes von dem auf Grund des σ/p-Werts zu erwartenden g-Wert für dieses

Radikal könnte ihre Ursache in einer mesomeren Beteiligung des zweibindigen Schwefels der Methylmercaptogruppe am Radikalzustand haben,



die bei schwefelhaltigen Aroxylen z.B. dem 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl [31] nachgewiesen wurde.
Eine weitere Ursache könnte darin zu suchen sein, daß die Methylmercaptogruppe auch induktive Elektronenacceptorwirkung besitzen kann. Beispielsweise wurden Acceptoreigenschaften der $-SCH_3$-Gruppe beim Radikalanion des 4-Nitrothioanisols auf Grund von Spindichtemessungen nachgewiesen [45].

Da sich aber andererseits das 4-Methylmercaptoradikal bezüglich seiner Lebensdauer (s. folg. Abschnitt) vernünftig in die Reihe der übrigen Radikale einordnet, scheint diese Frage noch weiterer Klärung zu bedürfen.

4. Zerfallskinetik und Lebensdauer der 4-R-2.6-di-tert.-butylierten Arylschwefelradikale

Während kinetische Messungen an sterisch nicht gehinderten Arylschwefelradikalen mittels ESR-Spektroskopie wegen der kurzen Lebensdauer dieser Radikale nur bei tiefen Temperaturen oder mit speziellen Methoden wie der ESR-stopped-flow-Technik möglich sind, besitzen 2.6-di-tert.-butylierte Arylschwefelradikale auf Grund der sterischen Hinderung des Radikalzentrums am Schwefel eine genügend große Lebensdauer um ihre Zerfallskinetik auch in Lösung selbst bei Temperaturen bis 60° C ESR-spektroskopisch untersuchen zu können.
Die Zerfallskinetik der 4-R-Di-tert.-butyl-phenyl-thiyle

läßt sich somit in Abhängigkeit verschiedener Variabler an Hand ihrer im ESR-Gerät direkt registrierbaren Zerfallskurven d.h. Abnahme der Radikalkonzentration bzw. Spinkonzentration studieren und deren Lebensdauer bei den verschiedenen experimentellen Bedingungen ermitteln.

Für kinetische Messungen ist die Radikalerzeugung aus den Thiophenolen durch Photolyse mit UV-Licht besonders geeignet. Hiermit erreicht man nach relativ kurzer Bestrahlungszeit der Thiophenolproben eine für die ESR-Messungen ausreichende und bestimmte Radikalkonzentration. Die Dehydrierung der Thiophenole nach der vorangehend beschriebenen Dibenzoylperoxydmethode liefert zwar eine größere, jedoch durch ständige Radikalneubildung stationäre Radikalkonzentration und ist daher für diese Untersuchungen ungeeignet.
Die hier dargestellten Thiophenole wurden daher ausschließlich photolytisch dehydriert.
Prinzipiell kann die Dehydrierung nach beiden vorangehend beschriebenen Photolysemethoden d.h. durch Belichten der Proben mit einem Hg-Niederdruckbrenner außerhalb, oder mit einem Hg-Hochdruckbrenner direkt im ESR-Gerät durchgeführt werden. Für die Aufnahme von Zerfallskurven besonders kurzlebiger Radikale ist jedoch das Bestrahlen der Proben direkt im Hohlraumresonator günstiger, da beim Belichten außerhalb des ESR-Geräts in der Zeit vom Belichtungsende bis zum Messbeginn der größte Teil der Anfangskonzentration an Radikalen bereits zerfallen ist.
Die Aufzeichnung des mit der Zeit abfallenden ESR-Signals kann auf zwei Arten erfolgen: entweder man registriert das Signal in regelmäßigen Zeitabständen, oder man stellt, wie das bei schnellem Signalabfall erforderlich ist, bei festem H_o-Feld auf das Signalmaximum ein und zeichnet die Intensitätsabnahme des Signals kontinuierlich auf.
Aus diesen Kurven läßt sich dann die Reaktionsordnung für den Zerfall sowie die Halbwertszeit der verschieden 4-substituierten, 2.6-di-tert.-butylierten Arylschwefelradikale in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, p-Substituenten, der Temperatur und der Thiophenolkonzentration ermitteln.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung und Halbwertszeit der Radikale in Abhängigkeit vom p-Substituenten wurden in einem Quarzröhrchen jeweils 10 mg der Thiophenole sowohl in Benzol als auch in Tetrachlormethan (0,5 ml) gelöst und direkt in der Cavity mit einem Hg-Hochdruckbrenner, bei zu erwartenden "langlebigen" Radikalen auch mit einer Hg-Niederdrucklampe außerhalb des ESR-Geräts belichtet, wobei für die Erzeugung vergleichbarer Radikalkonzentrationen beim Belichten mit einer Hg-Hochdrucklampe ungefähr doppelte Belichtungszeiten (5-10 Min.) als beim Bestrahlen mit einer Hg-Niederdrucklampe erforderlich sind. Anschließend wurde das Verschwinden der so erzeugten Radikale bei den konstanten Temperaturen 40 und 60° C ESR-spektroskopisch verfolgt d.h., die Intensitätsabnahme der ESR-Signale mit der Zeit bei festem H_o-Feld kontinuierlich und bei den Radikalen mit längerer Lebensdauer zusätzlich auch in regelmäßigen Zeitabständen aufgezeichnet. Radikalbildung und -zerfall lassen sich unter den angewandten Belichtungsbedingungen mehrmals am selben Proberöhrchen beobachten, bis durch Zersetzungsprodukte die erforderliche Radikalkonzentration nicht mehr erreicht wird.

4.1. Zerfallskinetik

Bei allen hier untersuchten Radikalen wurde, abhängig von den jeweiligen experimentellen Bedingungen, ein mehr oder weniger rasch abfallendes ESR-Signal beobachtet, das bei den kurzlebigeren Vertretern z.B. dem 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenyl-thiyl nach einer gewissen Zeit vollständig verschwindet (siehe Abb. 4), während die Signalintensität bei den stabileren Radikalen wie dem 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl-thiyl einen für die Zeitspanne der Messung (ca. 30 Min.) konstant bleibenden Wert erreicht, dessen Größe von der Versuchstemperatur und vom Lösungsmittel abhängig ist (siehe Abb. 5).

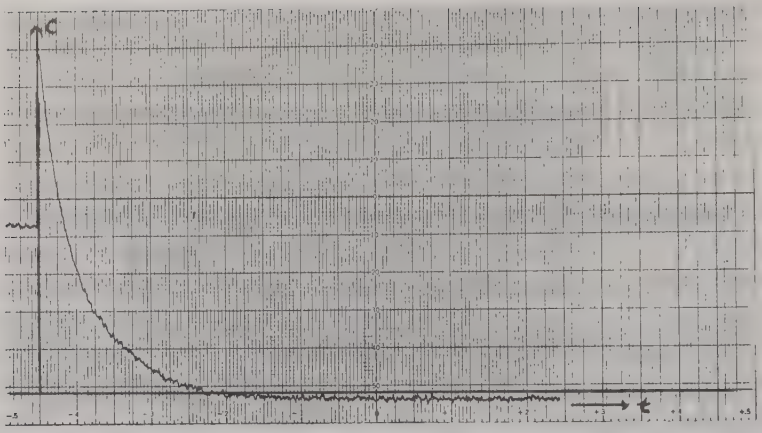


Abb. 4 Zerfallskurve von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenyl-thiyl in CCl_4 bei 60°C. C = Radikalkonzentration, t = Zerfallszeit (10 Teilstr. = 6 sec.)

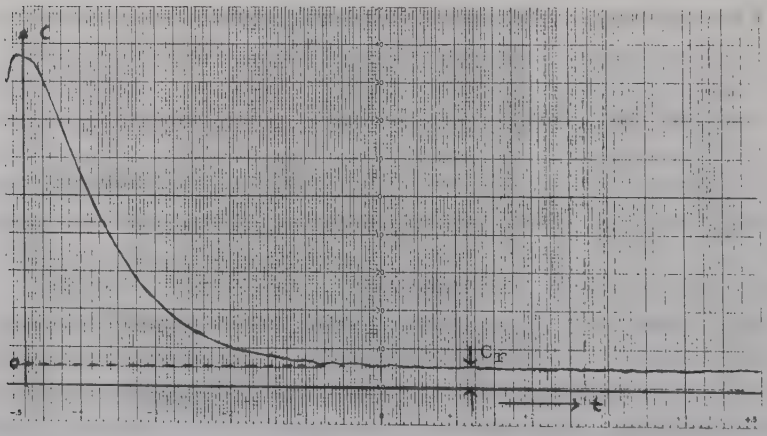


Abb. 5 Zerfallskurve von 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl-thiyl in Benzol bei 60°C. C = Radikalkonzentration, C_r = Restradikalkonz., t = Zerfallszeit (10 Teilstr. = 0,8 Min.)

Trägt man die aus den Zerfallskurven zu bestimmten Zeitpunkten (t_x) ermittelten reziproken relativen Radikalkonzentrationen C_o/C halblogarithmisch gegen die Zeit auf,*) wobei C_o die Anfangskonzentration (Restradikalkonzentration abgerechnet) und C die Konzentration zum Zeitpunkt t ist, so erhält man für alle Radikale Geraden entsprechend einem Zerfall nach einem Zeitgesetz erster Ordnung (Abb. 6).

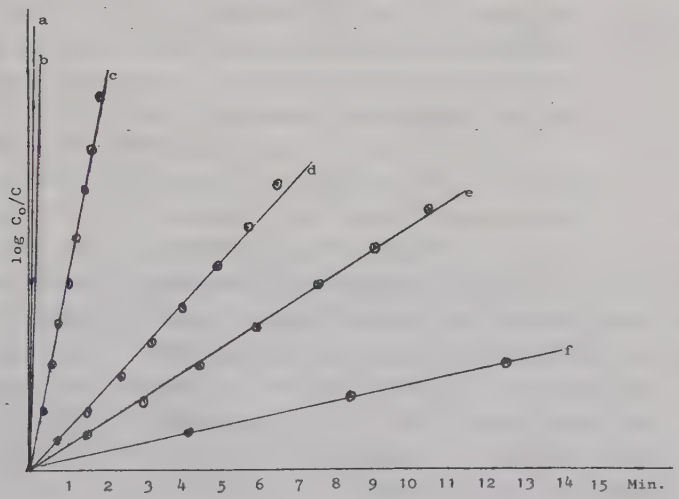


Abb. 6 Zeitliche Abnahme der relativen Radikalkonzentration der 4-R-2.6-di-tert.-butyl-phenyl-thiyle
R = a) $-OCH_3$, b) $-SCH_3$, c) $-C(CH_3)_3$, d) $-CN$ x)
e) $-COCH_3$ x), f) $-SO_2CH_3$ x)

x) korr. auf Restradikalkonzentration

Zum selben Ergebnis kommt man durch Vergleich der rechnerisch aus den Zerfallskurven verschiedener Radikalausgangskonzentration ermittelten Halbwertszeiten, die für Reaktionen erster Ordnung konzentrationsunabhängig sein müssen.

---

*) Diese Aufzeichnung ist der üblichen (log C gegen die Zeit) vorzuziehen, da Messungen bei verschiedenen Konzentrationen hier übersichtlicher darzustellen sind.

Anstelle mehrerer Versuche mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen wurden hier nur aus jeweils einem Experiment mehrere aufeinanderfolgende Zeitintervalle der Zerfallskurven untersucht.
Mit den z.B. für das 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenylthiyl aus der Zerfallskurve ermittelten Daten (Tabelle 2)

Tabelle 2 Aus der Zerfallskurve des 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butylphenyl-thiyls in CCl_4 bei 60° C zu bestimmten Zeiten t_n ermittelten reduzierten relativen Radikalkonzentrationen C/C_o

n	t_n (Min.)	C/C_o
1	1,5	0,810
2	3,0	0,635
3	4,5	0,492
4	6,0	0,375
5	7,5	0,298
6	9,0	0,222
7	10,5	0,179
8	12,0	0,132

und der Gleichung[46] :

$$t/2 = \frac{\log 2\ (t_2 - t_1)}{\log a_1 - \log a_2} \quad *)$$

erhält man für bestimmte Zeitintervalle nahezu konstante Halbwertszeiten (Tabelle 3), deren Mittelwert t/2 = 4,05 Min. mit der graphisch ermittelten Halbwertszeit übereinstimmt.

Tabelle 3

Zeitintervall	t/2 (Min.)
$t_1 - t_5$	4,1
$t_2 - t_6$	4,0
$t_3 - t_7$	4,1
$t_4 - t_9$	4,0

*) $a = C/C_o$ bei t_n

Da die Halbwertszeiten, wie später (Seite58) noch gezeigt wird, von der Thiophenolkonzentration und dem Lösungsmittel abhängig sind, deren Konzentration sich aber auf Grund ihres großen Überschusses während der Zerfallsreaktion nicht wesentlich ändert, verläuft der Zerfall der Arylschwefelradikale nur scheinbar nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung (pseudo-erster-Ordnung).

Eine Kinetik erster Ordnung für das Verschwinden freier Schwefelradikale wurde bereits mehrfach, allerdings meist in wässrigem Medium z.B. bei S-Radikalen, die durch Oxydation von Cystein [48] erzeugt wurden, bei der Flash-Photolyse sterisch nicht gehinderter Thiophenole [43, 47, 49] und auch bei der photolytischen Dehydrierung 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole [17] in org. Lösungsmitteln, allgemein bei hoher RSH-Konzentration beobachtet.
Bei umgekehrtem RS·/RSH-Konzentrationsverhältnis, also bei hoher RS·-Konzentration, wurde jedoch bei Flash-Photolyse-Untersuchungen [43] am Anfang der Zerfallsreaktion eine Kinetik 2. Ordnung gefunden, die im Laufe des Zerfalls und der damit verbundenen Änderung des RS·/RSH-Konzentrationsverhältnisses in eine Zerfallskinetik 1. Ordnung übergeht. Auf Grund dieser Befunde ist offenbar für das Verschwinden freier S-Radikale ein von der RS·- und RSH-Konzentration abhängiger komplexer Zerfallsmechanismus anzunehmen, wobei die Radikale bei hoher RS·-Konzentration nach einer Kinetik 2. Ordnung nach Gleichung a:

$$2\ RS\cdot \longrightarrow RS\text{-}SR \quad (a)$$

direkt zum Disulfid dimerisieren und bei hoher RSH-Konzentration nach einer Kinetik pseudo-erster-Ordnung (Gleichung b):

$$RS\cdot + RSH \longrightarrow [RS\text{-}\dot{S}(H)R] \longrightarrow RS\text{-}SR + H\cdot \quad (b)$$

wie angenommen wird über ein Hydrothiothiylradikal [48] zum Disulfid abreagieren.
Die beim Zerfall der hier vorliegenden Radikale im Bereich geringer RS·-Konzentration beobachtete Reaktionsordnung, sowie die Abhängigkeit der Radikalstabilität (Halbwertszeit, s.S. 58) von der Thiophenolkonzentration spricht für ein Abreagieren der Radikale nach Gleichung b) (s.S. 53).

Die bei den stabileren Radikalen am Ende der Zerfallsreaktion konstant bleibende Restradikalkonzentration, die etwa 4 - 7 % des Anfangswertes beträgt, könnte auf die thermische Dissoziation des nach Gleichung a) oder b) entstandenen Disulfids in die entsprechenden S-Radikale zurückzuführen sein, die entweder mit dem Disulfid, ihrem Dimeren, im reversiblen Gleichgewicht stehen:

$$2\ \text{Ar-S}\cdot \rightleftharpoons \text{Ar-S-S-Ar}$$

möglicherweise aber auch nach Gleichung b) wieder mit weiterem Thiophenol reagieren:

$$2\ \text{Ar-S}\cdot + 2\ \text{Ar-SH} \longrightarrow 2\ [\text{Ar-S-}\dot{\text{S}}\text{(H)-Ar}] \longrightarrow 2\ \text{Ar-S-S-Ar} + 2\ \text{H}\cdot$$

$$2\ \text{H}\cdot + \text{Acceptor} \longrightarrow \text{H-Acceptor}$$

d.h., es würde sich dann um eine geringe stationäre Radikalkonzentration während eines langsam verlaufenden Redoxvorganges handeln.
In einer nach Abschluß dieser Versuche erschienenen Publikation [42] wird ein reversibles thermisches Radikal-Dimer-Gleichgewicht obiger Art beschrieben, das die Autoren an einer Lösung von Bis-(2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl)-disulfid im Temperaturbereich von 18 - 40° C *) beobachtet zu haben glaubten.
Hier konnte jedoch beim Zerfall des 2.4.6-Tri-tert.-butylphenyl-thiyls, allerdings wieder in Gegenwart relativ hoher Konzentration des Thiophenols als möglichem Reaktionspartner keine Restradikalkonzentration beobachtet werden.
Zur Klärung dieses Sachverhalts sind weitere kinetische Untersuchungen des Radikalzerfalls vor allem auch unter Ausschluß von Thiophenol erforderlich.

---

*) Irreversibilität bei Temperaturen über 40° C wird mit dem Abreagieren der Radikale mit dem Lösungsmittel erklärt.

4.2. Substituenteneinfluß auf die Lebensdauer der Radikale

Ein wichtiges Kriterium bei der Beschreibung von Substituenteneffekten ist die Anwendbarkeit der Hammett-Beziehung mit ihrer Aussage, daß zwischen einer substituentenabhängigen Moleküleigenschaft und den entsprechenden σ-Werten Proportionalität besteht.
Für die Beurteilung des p-Substituenteneinflusses auf die Lebensdauer der hier vorliegenden Radikale sollte daher die Abhängigkeit ihrer unter vergleichbaren Bedingungen ermittelten Halbwertszeiten von den entsprechenden σ/p-Werten untersucht werden.
Dazu wurden die Halbwertszeiten aus den bei 60° C und bei den kurzlebigen Radikalen aus den bei 40° C aufgezeichneten Zerfallskurven photolysierter Proben der in CCl_4 gelösten Thiophenole bestimmt. Sie sind in Tabelle 2 mit den entsprechenden σ/p-Werten zusammengestellt.

Tabelle 2

	R	t/2 Min.	T °C	σ/p
*)	$-OCH_3$	0,05	40	-0,268
*)	$-SCH_3$	0,07	40	-0,047
	$-C(CH_3)_3$	0,5	60	-0,197
	-CN	2,6	60	+0,628
	$-COCH_3$	4,2	60	+0,516
	$-SO_2CH_3$	16,8	60	+0,728

Dabei ergeben sich stark vom Substituenten abhängige Halbwertszeiten zwischen 0,05 und 16,8 Minuten.
Trägt man diese Werte graphisch gegen die entsprechenden σ/p-Werte auf (Abb. 7), so ist eindeutig ein Hammett-Verhalten der t/2-Werte zu erkennen, wobei mit wachsender

*) Zerfallskurven bei 60° C nicht mehr registrierbar

Acceptoreigenschaft des p-Substituenten die Halbwertszeit bzw. Lebensdauer der Radikale ansteigt.

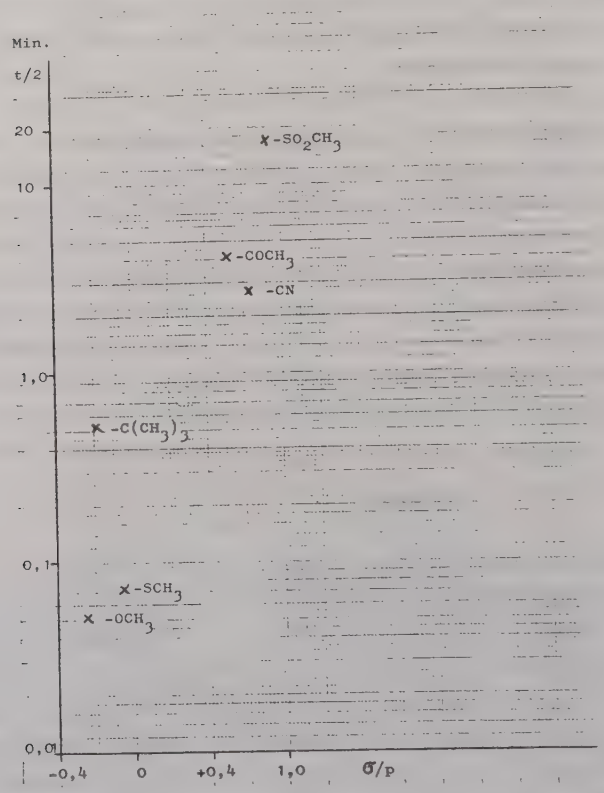
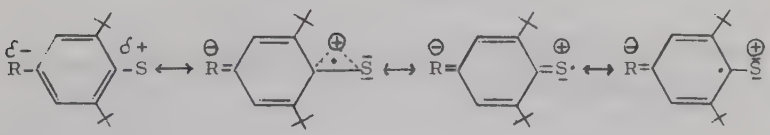


Abb. 7 Halbwertszeiten der 4-R-2.6-di-tert.-butyl-phenylthiyle in Abhängigkeit von den entsprechenden Hammett-Werten σ/p

Ein stabilisierender Einfluß elektronenschiebender p-Substituenten auf Arylschwefelradikale, wie er von U. Schmidt[13] und anderen Autoren[43] gefunden und so interpretiert wurde, daß der Schwefel negativiert und in seiner Elektronenstruktur in Richtung auf eine stabilere Anion-Konfiguration hin verändert wird was gleichzeitig einer Delokalisation des Radikalelektrons in den Kern entspricht und durch folgende Grenzstrukturen beschrieben wird:

trifft auf die hier in Lösung untersuchten Radikale offenbar nicht zu. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist genau das Gegenteil der Fall. Es erweisen sich die in p-Stellung elektronenziehend substituierten als die stabileren Radikale. Sie besitzen deutlich kleinere g-Werte sowie eine kleinere ^{33}S-Kopplung als die mit elektronenschiebenden p-Substituenten und somit auch eine geringere Spindichte am Schwefelatom, sodaß der Effekt von p-Substituenten eher durch folgende Grenzstrukturen zu beschreiben wäre:



elktronenziehende p-Substituenten verringern die Spindichte am Schwefel zugunsten einer größeren Spindichte u.a. im Kern *).

Bei dieser Diskussion ist allerdings folgendes zu bedenken: nach dem diskutierten Mechanismus (s.S. 53) verschwinden die Radikale durch Reaktion mit dem Thiophenol, dieses, also der Reaktionspartner des Thiyls, unterliegt aber ebenfalls dem Einfluß des p-Substituenten und es ist bekannt, daß sich elektronenschiebend substituierte Thiophenole viel leichter dehydrieren (oxydieren) lassen, als solche mit elektronenziehenden Substituenten.

---

*) Bei Aroxylen ist diese größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Kern an der Zunahme der Kopplung $a_{H\ meta}$ direkt erkennbar.

4.3. Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel und Thiophenolkonzentration auf die Lebensdauer der Radikale

Die Abhängigkeit der Lebensdauer (Halbwertszeit) von Temperatur, Lösungsmittel und Thiophenolkonzentration wurde am Beispiel des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenyl-thiyl-Radikals genauer untersucht.
Jeweils drei Proben zu 10 mg, 30 und 50 mg des entsprechenden Thiophenols wurden in 0,5 ml Benzol bzw. CCl_4 gelöst, im ESR-Spektrometer belichtet und der Intensitätsabfall des Radikalsignals bei festem H_o-Feld bei den konstanten Temperaturen 40, 50 und 60°C direkt aufgezeichnet.
Die aus diesen Zerfallskurven ermittelten Halbwertszeiten (t/2) und die daraus mit der für Reaktionen erster Ordnung gültigen Beziehung

$$k = \frac{\ln 2}{t/2}$$

berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

T°C	t/2 (Min.) in C_6H_6	k(min.$^{-1}$)	t/2 (Min.) in CCl_4	k(min.$^{-1}$)	Thiophenol (mg/0,5 ml Lsgm.)
40	3,7	0,1873	8,4	0,0825	10
50	0,92	0,7533	2,2	0,3150	10
60	0,25	2,7720	0,53	1,3075	10
40	2,5		6,1		30
50	0,5		1,3		30
60	0,15 (ca.)		0,3		30
40	2,2		3,6		50
50			0,4		50
60			0,08		50

Wie die Werte in Tabelle 3 zeigen, ist die Halbwertszeit bzw. die Geschwindigkeitskonstante und damit auch die Stabilität der Radikale in Benzol um das 2- bis 3-fache kleiner als in CCl_4.
Ebenso verkürzt sich ihre Lebensdauer im untersuchten Temperaturbereich bei Temperaturerhöhung von $10^{o}C$ jeweils um den Faktor 4.
Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur für die Zerfallsreaktion in Benzol und CCl_4. Trägt man nach der Arrhenius-Gleichung

$$d\ln k/dt = A/RT^2$$

ln k als Funktion von 1/T auf, erhält man die Geraden a und b mit negativer Neigung (-A/R) die der Aktivierungsenergie proportional ist.

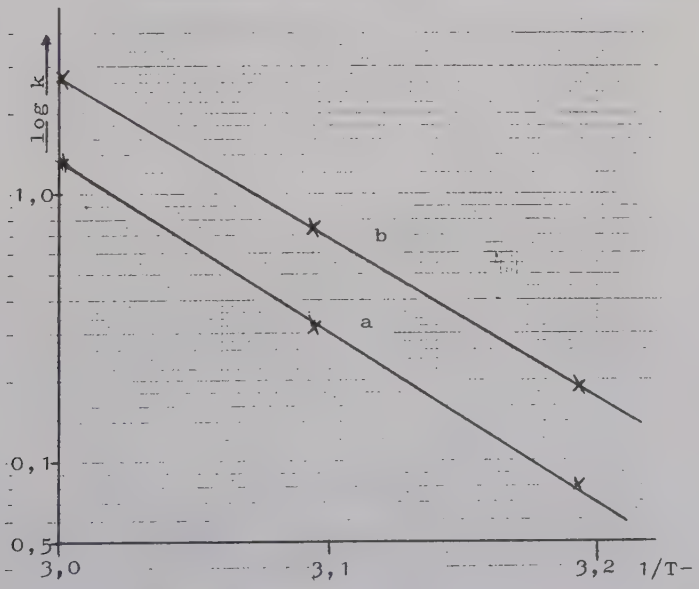


Abb. 8 Reaktiongeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur für den Zerfall von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenyl-thiyl a) in CCl_4, b) in C_6H_6

Durch Einsetzen der Werte von Tabelle 3 in die integrierte und auf dekadischen Logarithmus umgeformte Arrhenius-Gleichung *):

$$A = \frac{(\log k_1 - \log k_2)\ 4{,}574}{1/T_2 - 1/T_1}$$

erhält man als Aktivierungsenergie A für den Zerfall des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenyl-thiyls in CCl_4 und Benzol:

$$A_{(CCl_4)} = 28{,}6 \text{ Kcal/Mol}$$

$$A_{(C_6H_6)} = 27{,}9 \text{ Kcal/Mol}$$

In Abb. 9 ist die Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Thiophenolkonzentration graphisch dargestellt.

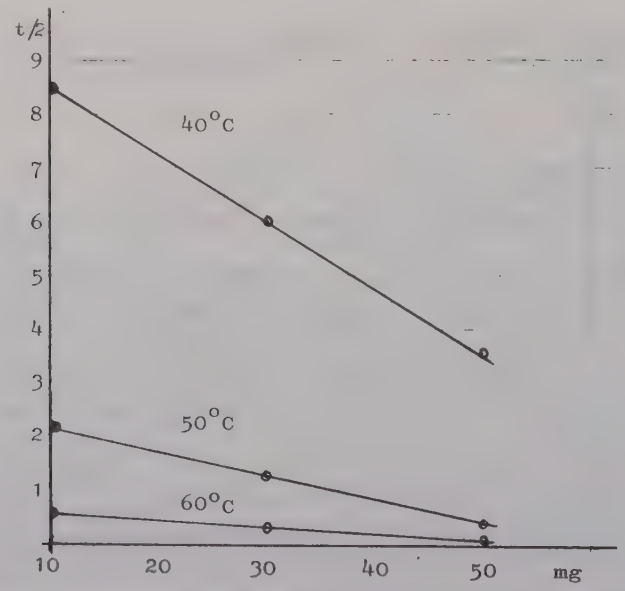


Abb. 9 Halbwertszeit von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenyl-thiyl in Abhängigkeit von der Konz. an 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol bei 40, 50 und 60°C in CCl_4

*) A = Aktivierungsenergie, T = absolute Temperatur

Danach hat die Erhöhung der Thiophenolkonzentration eine lineare Abnahme der Halbwertszeit entsprechend einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.
Dieser Konzentrationseinfluß ist nach dem Seite 53 diskutierten Mechanismus zu erwarten.
Die gleichen Lösungsmittel-, Temperatur- und Konzentrationseffekte wurden auch bei den anderen 4-R-2.6-di-tert.-butylierten Arylschwefelradikalen beobachtet.
Die innerhalb der Meßgenauigkeit *) ungefähr gleiche Aktivierungsenergie für die Radikale in Benzol und CCl_4 spricht für diesen Mechanismus und gegen eine direkte Beteiligung des Lösungsmittels als H·- bzw Cl·-Donator für das Thiylradikal.

---

*) Starke Temperaturabhängigkeit: Ein Temperaturfehler von ± 0,5 °C entspricht einem Fehler von ca. ± 10 % bei der Aktivierungsenergie.

5. UV-Bestrahlung der festen 4-R-2.6-Di-tert.-butyl-thiophenole

Allgemein können durch Bestrahlen von festen Thiophenolen mit ionisierender Strahlung oder UV-Licht Schwefelradikale erzeugt werden, die im Kristallverband fixiert und daher fast unbegrenzt haltbar sind.

Bestrahlt man die hier dargestellten Thiophenole in fester Form offen oder in Quarzröhrchen mit der Strahlung eines Hg-Niederdruckbrenners, so beobachtet man je nach Bestrahlungsdauer und Art der p-Substituenten eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung.
Belichtet man die Thiophenole mit den p-Substituenten CH_3O-, NC-, CH_3CO- und C_4H_9- unter gleichen Bedingungen 5 Min. lang, so tritt bei der Methoxyverbindung starke, bei der Tert.-butyl- und Cyanoverbindung schwache Rotfärbung auf, während die Acetylverbindung nach dieser Zeit unverändert bleibt.
Die belichteten Verbindungen, auch die nicht rot gefärbte Acetylverbindung, zeigen starke ESR-Signale, die beispielsweise das in Abb. 10 gezeigte Aussehen besitzen.

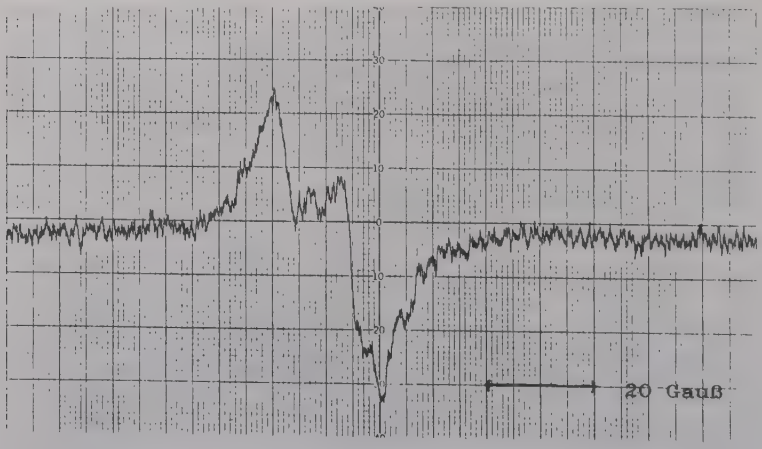


Abb. 10 ESR-Spektrum von UV-bestrahltem, krist. 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol

Das ESR-Spektrum des in festem Zustand UV-bestrahlten 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenols zeigt jedoch ein völlig anderes Bild.
Hier findet man direkt nach der Belichtung ein Triplett mit einem Signalabstand von ca. 40 Gauß, einem Intensitätsverhältnis von ca. 1:2:1 und einer Linienbreite von ca. 5 Gauß (Abb. 11).

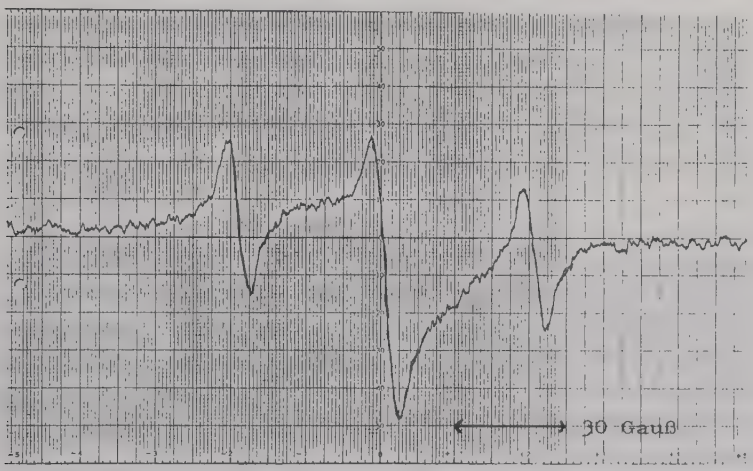


Abb. 11 ESR-Spektrum von UV-bestrahltem, krist. 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol

Stellt man die belichteten Thiophenole ins Dunkle, verblasst die Farbe allmählich ganz, während das ESR-Signal (mit Ausnahme des Triplett-Signals der Methoxyverbindung) praktisch unverändert erhalten bleibt.
Aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, daß die Rotfärbung mit der Radikalbildung in Zusammenhang steht.
Löst man aber beispielsweise die rotgefärbten Kristalle von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol in Benzol oder Tetrachlormethan, verschwindet die Farbe augenblicklich und das ESR-Signal ist nicht mehr zu beobachten.

Das gleiche Triplett-Signal wie für die 4-Methoxyverbindung, oben beschrieben, zeigt auch das ESR-Spektrum von UV-be-

lichtetem festem 2.4.6-Triadamantylthiophenol [41]. Hier wurden ebenfalls drei Linien im Abstand von ca. 40 Gauß und einem Intensitätsverhältnis zwischen 1:1:1 und 1:2:1 bei einer Breite der Einzellinien von ca. 5 Gauß gefunden. Das Triplett-Signal der Triadamantylverbindung, die sich im UV-Licht ebenfalls stark rot färbt, nimmt ohne weitere Belichtung im Laufe von Stunden an Intensität ab, wobei unsymmetrisch zum Zentrum des ursprünglichen, ein neues, breites Signal erscheint, während das Triplett völlig verschwindet.
Als mögliche Ursache dieses Phänomens wurde dort ein Transfer der in den Molekülen zunächst entstehenden C-Radikalstellen an den Schwefel diskutiert.

$$\geq C\cdot + -SH \longrightarrow \geq C-H + -S\cdot$$

Bei der Methoxyverbindung wurde die zeitliche Veränderung des ESR-Spektrums nicht untersucht, da es sich hierbei um ein Randproblem handelt, dem im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen werden sollte. Vermutlich verhält sich aber das ESR-Signal der Methoxyverbindung analog dem der Triadamantylverbindung.

IV Zusammenfassung und Schlußbetrachtung

Zahlreiche Versuche wurden bisher unternommen um die Existenz stabiler organischer Radikale des einbindigen Schwefels nachzuweisen.
Dies gelang mittels ESR-Spektroskopie durch Fixierung der Radikale im Kristallverband oder durch Stabilisierung in einer geeigneten Matrix bei tiefen Temperaturen, in neuerer Zeit aber auch unter normalen Laboratoriumsbedingungen bei der chemischen und photolytischen Dehydrierung 2.6-di-tert.-butylierter Thiophenole in Lösung.
Diese, durch 2.6-Tert.-butylierung auch unter "Normal"-bedingungen stabilisierbaren Arylschwefelradikale, besitzen jedoch im Vergleich zu den analog gebauten Phenoxylen nur eine Lebensdauer von Minuten.

Über den Einfluß funktioneller Substituenten in p-Stellung auf die Stabilität von Arylschwefelradikalen und deren Zerfallskinetik liegen bislang nur wenige, vor allem aber gegensätzliche Untersuchungsergebnisse vor.
Auch gelang es bei den bisher untersuchten Arylschwefelradikalen nicht, im ESR-Spektrum eine Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den Protonen des aromatischen Kerns, nachzuweisen.
Zweck dieser Arbeit war es daher, Substituenteneinflüsse auf die Radikalstabilität an einer Reihe neuer und verschieden substituierter 2.6-di-tert.-butylierter Arylschwefelradikale zu untersuchen, deren Zerfallskinetik zu studieren, sowie nach dem Auftreten einer Hyperfeinstruktur, zu suchen.
Es wurden daher verschiedene 2.6-di-tert.-butylierte Thiophenole mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden p-Substituenten synthetisiert, zusammen mit den in der Diplomarbeit dargestellten Thiophenolen in Lösung dehydriert und die so erzeugten Radikale mit ESR-Spektroskopie untersucht.

Im einzelnen wurden dargestellt:
4-R-2.6-di-tert.-butylierte Thiophenole mit den Substituenten R= -CN, $-COCH_3$, $-SO_2CH_3$, $-OCH_3$ und $-SCH_3$.

Die Thiophenole mit elektronenziehenden p-Substituenten ließen sich problemlos, rein und mit relativ guter Ausbeute nach der Newman-Kwart-Methode gewinnen.
Die Synthese der Thiophenole mit elektronenschiebenden p-Substituenten gelang bei der $-SCH_3$-Verbindung ebenfalls nach Newman-Kwart, allerdings nur durch den Umweg über die Methylsulfonyl-Verbindung und nur mit geringer Ausbeute.
Die Methoxy-Verbindung konnte nur auf metallorganischem Weg über die Halogenverbindung erhalten werden.
Wie schon in der Diplomarbeit, so gelang es auch hier bei einem zweiten Versuch nicht, reines 3-Fluor-2.4.6-tri-tert.-butylthiophenol nach Newman-Kwart zu erhalten, da bei der Spaltung des S-Thiocarbamats zum Thiophenol eine gleichzeitige teilweise Spaltung der Aryl-S-Bindung nicht ver-

hindert werden konnte.
Alle dargestellten Thiophenole lieferten bei der Dehydrierung nach verschiedenen Methoden (Dehydrierung durch UV-Bestrahlung und Dehydrierung durch thermisch zerfallendes Dibenzoylperoxyd) ESR-Signale, die den entsprechenden Arylschwefelradikalen zuzuordnen sind.
In allen Fällen wurde ein mehrere Gauß breites symmetrisches Einliniensignal ohne erkennbare Hyperfeinaufspaltung bei einem H_o-Feld entsprechend einem g-Faktor von ca. 2,010 beobachtet.
Auch bei der Dehydrierung von 3-Fluor-2.4.6-tri-tert.-butyl-thiophenol, wo auf Grund des metaständigen Fluors eine Hyperfeinaufspaltung zu erwarten gewesen wäre, wurde ebenfalls ein Einliniensignal gefunden.
Doch konnte an dieser Verbindung wie auch beim dehydrierten 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol die Spinwechselwirkung des Radikalelektrons mit dem natürlichen ^{33}S-Anteil direkt beobachtet und aus den Kopplungskonstanten $a_{^{33}S}$ eine Verringerung der Elektronendichte am Schwefel durch elektronenziehende Substituenten in para- bzw. meta-Stellung nachgewiesen werden.
Die Lebensdauer der in Lösung untersuchten Radikale liegt je nach experimentellen Bedingungen im Bereich von Sekunden bis mehreren Minuten, wobei ein deutlicher Einfluß des p-Substituenten auf die Lebensdauer zu beobachten war.
Im Gegensatz zu den Untersuchungen von U.Schmidt, nach denen elektronenschiebende Substituenten in p-Stellung entsprechende Arylschwefelradikale stabilisieren sollten, wurde bei den hier untersuchten Radikalen genau das Gegenteil gefunden. So besitzen 2.6-di-tert.-butylierte Arylschwefelradikale mit elektronenziehenden p-Substituenten eine wesentlich größere Lebensdauer, als solche mit elektronenschiebenden.
Innerhalb der untersuchten Radikalreihe zeigen die Halbwertszeiten im Rahmen der erzielten Messgenauigkeit Hammettverhalten in Bezug auf die σ/p-Werte der Substituenten.
Auch für die g-Faktoren konnte ein geringer Einfluß des p-Substituenten nachgewiesen werden, die Korrelation mit den σ/p-Werten ist allerdings nicht besonders gut.

Einfluß von Lösungsmittel, Temperatur und Thiophenol-konzentration auf die Radikalstabilität wurde am Beispiel des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenols untersucht und aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-konstanten die Aktivierungsenergie bestimmt.
Die Reaktionskinetik für den Zerfall der Aryl-S-Radikale wurde an Hand der aus den Versuchen gewonnenen Daten diskutiert.

V. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Allgemeines

Umsetzungen die den Ausschluß von Luftsauerstoff erforderten, wurden unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt.
Als Trägermaterial für die Dünnschichtchromatographie wurden für Platten bis 2 mm Schichtdicke Kieselgel GF_{254}, für Platten bis 10 mm Schichtdicke Kieselgel PF_{254} gipshaltig der Firma Merck verwendet.
Für die Säulenchromatographie diente als Trägermaterial Kieselgel (Akt.-Stufe I) bzw. neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) der Firma Woelm.
Präparative, gaschromatographische Trennungen wurden mit einem Gaschromatograph der Firma Hupe & Boch durchgeführt.
Für die Untersuchungen mit gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie wurde ein Varian-Gerät MAT 111 verwendet.
Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Firma Büchi gemessen und sind als korrigiert zu betrachten.
Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts ausgeführt.
Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät 221 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen, bei festen Substanzen von KBr-Presslingen, bei Füssigkeiten vom Kapillarfilm (Schichtdicke 0,01 mm).
Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein 60-MHz-Gerät der Firma Varian. Die Substanzen sind in $CDCl_3$ gegen TMS als inneren Standard gemessen.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

2.1. 4-Cyan-2.6-di-tert.-butylphenol (I) [28]

72 g (0,307 Mol) 4-Formyl-2.6-di-tert.-butylphenol [28a] hält man zusammen mit 42 g (0,6 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid, 96 g Pyridin und 180 ml Äthanol unter ständigem Rühren drei Stdn. lang bei einer Temperatur von 100° C. Danach läßt man abkühlen, versetzt mit Wasser, wenig Äther, etwas NaCl und trennt die obere oximhaltige Phase ab, die nunmehr ohne zu trocknen, nach vorsichtigem Zusatz von 110 ml Acetanhydrid 1 Std. bei 100° C gehalten wird, wobei ein Teil des vorhandenen Lösungsmittels abdestilliert. Beim Abkühlen der Mischung kristallisieren 52,5 g gelbliches Rohphenol I vom Schmp. 145-146° C. Die Umkristallisation des Rohphenols aus Äthanol liefert 41 g und die Aufarbeitung der Mutterlauge weitere 5 g reines Phenol I in farblosen Kristallen vom Schmp. 146-147° C (Lit.-Schmp. 145°).

Ausbeute: 46 g = 65 % d.Th.

2.2. 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butylphenol (II) [29]

17 g (0,13 Mol) Aluminiumchlorid werden in einem Dreihalskolben mit Kühler und Rührer bei 0° C in 125 ml Acetylchlorid gelöst. Anschließend gibt man langsam 20,5 g (0,1 Mol) 2.6-Di-tert.-butylphenol zu und rührt noch 45 Min. lang. Danach gießt man die dunkelgrüne Mischung in verdünnte, eishaltige HCl, läßt kurze Zeit stehen, dekantiert ab und nimmt den dunkelbraunen, zum Teil kristallinen Rückstand in Benzol auf. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird die org. Phase abgetrennt und das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand versetzt man mit Petroläther (60-70° C) und läßt das darin schwerlösliche Phenol II im Kühlschrank auskristallisieren.

Das Kristallisat wird abgesaugt und mit Petroläther (30-60° C) ausgewaschen. Als Rohprodukt erhält man 10 g bräunliche Kristalle und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (80-90° C) farbloses, kristallines Phenol II vom Schmp. 152-153° C.

Ausbeute: 9,5 g = 45 % d.Th.

Analyse: $C_{16}H_{24}O_2$ (248,35) Ber.: C 77,37 H 9,47 Gef.: C 77,18 H 9,62

2.3. 4-Mercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (IV) und 4.4'-Thio-bis-(2.6-di-tert.-butylphenol) (III f) [30]

In einem 500 ml Rundkolben, versehen mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 17 g festes NaOH in 150 ml Äthanol gelöst. Dann gibt man 40 g 2.6-Di-tert.-butylphenol (III) und anschließend, nachdem sich alles gelöst hat, 19 g Schwefel zu und kocht eine Stunde lang unter Rückfluß. Danach wird die dunkelgrüne Lösung in einen 2 Ltr.-Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gasableitungsschlauch (H_2S-Entwicklung) umgefüllt, 500 ml Benzol und ca. 700 ml 3n HCl zugegeben und durch portionsweise Zugabe von 50 g Zinkstaub bei Raumtemperatur und heftigem Rühren reduziert. Nach ca. 2 Stdn. ist die anfangs gelb gefärbte Lösung vollkommen farblos und die Reduktion beendet.
Die Benzolphase wird abgetrennt, mit 3n NaOH (ca. 300 ml) in mehreren Portionen ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet.
Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus Petroläther (60-80° C) erhält man farbloses kristallines 4.4'-Thio-bis-(2.6-di-tert.-butylphenol) (III f) vom Schmp. 136-137° C. (Lit.-Schmp. 138-139° C)
Die wässrige alkalische Phase wird mit 3n HCl neutralisiert und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolauszug wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rot.-Verdampfer bleibt als Rückstand ein gelbes dünnflüssiges Öl, das nach kurzer Zeit

vollkommen durchkristallisiert. Die Umkristallisation aus wenig Petroläther (60-80°C) liefert farbloses, kristallines IV vom Schmp. 84°C (Lit.-Schmp. 87-88°C).

Ausbeute: IV = 19,8 g = 42 % d.Th. ; IIIf = 13 g
IR-Spektrum: ν_{-SH} 2550 cm^{-1}

2.4. 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (V)

17 g (17,3 mMol) 4-Mercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (IV) werden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler unter Stickstoff in 70 ml Äthanol gelöst. Unter ständigem Rühren gibt man erst 34 ml 2n NaOH und dann 6,8 ml Dimethylsulfat tropfenweise zu, wobei sich das Methylderivat V teilweise schon abscheidet. Nach ca. 30 Min. gibt man weitere 17 ml 2n NaOH und 3,2 ml Dimethylsulfat und nach 15 Min. nochmals 6,5 ml 2n NaOH zu. Dann rührt man noch 10 Min., verdünnt mit Wasser bis auf ca. 200 ml, säuert mit 2n HCl an, wobei das rohe Phenol V vollständig ausfällt und saugt ab.
Die Umkristallisation des gelblichen, kristallinen Rohprodukts aus Petroläther (50-70°C) ergibt farbloses, kristallines 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (V) vom Schmp. 69-70°C.

Ausbeute: 15,3 g = 84 % d. Th.
RF-Wert: 0,58 (Kieselgel/Benzol)

2.5. 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol (VI) [31]

9,4 g (33 mMol) 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (V) werden in einem Rundkolben (250 ml) mit Rückflußkühler mit 11 ml 30 %igem H_2O_2 versetzt und durch Zugabe von ca. 80 ml Eisessig in Lösung gebracht. Man erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird in das doppelte Volumen Wasser gegeben und abgesaugt.
Als Rohprodukt erhält man 10 g farblose bis schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 184-186°C, die aus Methanol

umkristallisiert, farbloses 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol vom Schmp. 186-187°C (Lit.-Schmp. 180-182°C) liefern.

Ausbeute: 8,5 g = 80 % d.Th.
RF-Wert : 0,05 (Kieselgel/Benzol)

3. Darstellung der N.N-Dimethyl-O-aryl-thiocarbamate VII, VIII, IX und X aus den Phenolen

3.1. N.N-Dimethyl-O-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (VII)

In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Chlorkalziumrohr, werden 23,1 g (0,1 Mol) 4-Cyan-2.6-di-tert.-butylphenol (I) in 150 ml Dimethylformamid gelöst. Unter ständigem Rühren gibt man bei 0°C unter Stickstoff 4,8 g Natriumhydridsuspension (55 %ig in Öl) portionsweise zu und wartet nach jeder Zugabe bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist.
Ist alles Natriumhydrid zugegeben, entfernt man das Eisbad, gibt 15,3 g (0,123 Mol) N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid auf einmal zu und rührt bei 40°C eine Stunde lang.
Danach gießt man den Kolbeninhalt unter Rühren in 500 ml 1 % ige KOH, wobei rohes, farbloses, kristallines O-Thiocarbamat VII ausfällt. Das Rohprodukt VII wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisation aus Methanol oder Petroläther (60-70°C) erhält man farbloses, kristallines O-Thiocarbamat VII.

Ausbeute: 18,2 g = 60 % d.Th.
Schmp. : 162-163°C aus Methanol, 123°C aus Petroläther
Analyse : $C_{18}H_{26}ON_2S$ Ber.: C 67,88 H 8,23 S 10,06
(318,48) Gef.: C 67,76 H 8,07 S 10,29

RF-Wert: ca. 0,19 (Kieselgel/Benzol)

IR-Spektrum: $\nu_{=N-C=S}$ 1535/1200 cm^{-1} $\nu_{-C\equiv N}$ 2260 cm^{-1}

NMR-Spektrum: 2,4 τ (aromat.) 6,56 τ ($N-CH_3$) 8,66 τ (t.-Butyl) im Verhältnis 1:3:9

3.2. N.N-Dimethyl-O-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat(VIII)

12 g (32 mMol) 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol (VI) werden in 100 ml N.N-Dimethylformamid gelöst und wie bei 3.1. beschrieben mit 2,5 g (32 mMol Na) Natriumhydridsuspension (55%ig in Öl) umgesetzt.
Ist die Wasserstoffentwicklung beendet, gibt man 5,2 g (42 mMol) N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid zu und rührt eine Stunde bei 50°C und drei Stunden bei Raumtemperatur. Danach gießt man die Lösung in 300 ml 2n KOH, wobei das rohe, mit Ausgangsphenol VI verunreinigte O-Thiocarbamat VIII ausfällt. Durch Umlösen aus Petroläther/Benzol (3:1) und Abdekantieren der Lösung von unlöslichen Verunreinigungen, erhält man das N.N-Dimethyl-O-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (VIII) zuerst in feinkristallinen Nädelchen vom Schmp. 118-119°C, die sich bei längerem Stehen in der Mutterlauge in gröbere Kristalle vom Schmp. 133-134°C umwandeln.
Durch Ansäuern des KOH-Filtrats werden ca. 5 g des Ausgangsphenols zurückgewonnen.

Ausbeute: 9 g = 58% d.Th.

Analyse : $C_{18}H_{29}O_3NS_2$ (371,6) Ber.: C 58,44 H 7,8 N 3,48 S 17,95
Gef.: C 58,20 H 7,8 N 3,77 S 17,23

RF-Wert: 0,04 (Kieselgel/Benzol)
IR-Spektrum: $\nu_{=N-C=S}$ 1530/1200 cm^{-1}

3.3. N.N-Dimethyl-O-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (IX)

Wie unter 3.1. beschrieben, werden 7,4 g (30 mMol) 4-Acetyl-

2.6-di-tert.-butylphenol (II) in 250 ml Dimethylformamid gelöst und mit 1,5 g (30 mMol Na) Natriumhydridsuspension (55%ig in Öl) umgesetzt.
Ist die Wasserstoffentwicklung beendet, gibt man 4,5 g (0,04 Mol) N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid zu und rührt 45 Min. lang bei 40°C.
Danach gießt man das Ganze in 250 ml 2n KOH, wobei nach kurzer Zeit das rohe, mit Ausgangsphenol II verunreinigte O-Thiocarbamat IX als braune Substanz auskristallisiert. Man saugt ab, nimmt das Kristallisat in Benzol auf, schüttelt mit Wasser, dann mit 50 ml methanolischer KOH 30%ig und anschließend nochmals gut mit Wasser aus. Die org. Phase wird abgetrennt und das Benzol am Rot.-Verdampfer entfernt.
Man erhält 4,4 g braunes, kristallines O-Thiocarbamat IX, das im Ölvakuum in einen Säbelkolben destilliert wird (Sdp. 240°C, 10^{-1} Torr). Die Umkristallisation des harzigen Destillats aus Petroläther (60-70°C) liefert farbloses, kristallines N.N-Dimethyl-O-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butylphenyl)-thiocarbamat (IX).
Durch Ansäuern des KOH-Filtrats konnten 4,4 g des Ausgangsphenols II zurückgewonnen werden.

Ausbeute: 2,2 g = 22% d.Th. Schmp. 127-128°C

Analyse: $C_{19}H_{29}NO_2S$ (335,5) Ber.: C 68,03 H 8,71 N 4,17 S 9,1
Gef.: C 67,81 H 8,83 N 4,33 S 9,3

RF-Wert: ca.0,4 (Kieselgel/Benzol)

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1} , $\nu_{N-C=S}$ 1525/1190 cm^{-1}

NMR-Spektrum: 2,07 τ (aromat.) 6,55 τ ($N-CH_3$) 7,42 τ ($-COCH_3$) 8,63 τ (t.-Butyl) im Verhältnis 2:6:3:18

3.4. N.N-Dimethyl-O-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenyl)-thiocarbamat (X)

Eine Lösung von 7 g (23 mMol) 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (V) in 80 ml Dimethylformamid wird bei

0° C analog 3.1. mit 1 g (23 mMol Na) Natriumhydridsuspension (55 %ig in Öl) versetzt.
Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung gibt man 3 g (24 mMol) N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid zu und rührt noch 45 Min. lang bei 40° C.
Anschließend gießt man die Reaktionsmischung unter Rühren in 150 ml 1 %ige KOH und schüttelt die ölige Suspension mit Benzol aus. Die Benzolphase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.
Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein rotbraunes Öl, das in der Kälte kristallisiert. Zur Trennung der Reaktionsprodukte chromatographiert man an einer Kieselgelsäule (Woelm Akt.-Stufe 1) zuerst mit Benzol, wobei nicht umgesetztes Phenol V (1,7 g = 24 %) eluiert wird und danach mit Benzol/Essigester (10:1).
Man erhält zwei Fraktionen, wobei die erste nach Umkristallisation aus Petroläther (60-70° C) das gewünschte O-Thiocarbamat X in farblosen Kristallen und die zweite ein gelbliches Öl liefert, aus dem man nach Umkristallisation aus Petroläther (60-70° C) farbloses, kristallines N.N-Dimethyl-O-(2.6-di-tert.-butyl-4-dimethylthiocarbamoylphenyl)-thiocarbamat (Vd) und aus dessen Mutterlauge nach Umkristallisation aus Petroläther gelbliches, kristallines 4-Dimethylthiocarbamoyl-2.6-di-tert.-butylphenol (Vc) erhält.

Ausbeuten:	X	1,8 g = 16,7 % d.Th.	Schmp. 82- 83° C
	Vc	0,3 g	Schmp. 162-163° C
	Vd	0,4 g	Schmp. 236-238° C

Analyse:	X	$C_{18}H_{29}ONS_2$	Ber.: 4,12 N	18,88 S
		(339,6)	Gef.: 4,19 N	19,00 S

IR-Spektren	$\nu_{N-C=S}$ cm^{-1}	
	X 1530/1195	
	Vc 1515	ν_{-OH} 3415 cm^{-1}
	Vd 1525/1195 *)	

*) identisch mit dem Spektrum des aus 2.6-Di-tert.-butylthiophenol entstandenen Produkts (Lit.41).

NMR-Spektrum: Vd 2,72 τ (aromat., 2H) 6,55 τ ($-N(CH_3)_2$)
6,4/6,85 τ ($-N(CH_3)_2$ -p-Subst.)
8,65 τ (t.-Butyl, 18H)

3.5. Umsetzung von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol mit N.N-Dimethyl-thiocarbamoylchlorid

Wie bei 3.1. löst man 19,1 g (80 mMol) 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol[53] in 100 ml Dimethylformamid und gibt 3,5 g (83 mMol Na) Natriumhydridsuspension (55 %ig in Öl) portionsweise zu.
Nach Ende der Wasserstoffentwicklung fügt man 12 g (97 mMol) N.N-Dimethylthiocarbamoylchlorid zu und rührt noch eine Stunde lang bei 40° C. Danach gießt man das Reaktionsgemisch in 500 ml 1%ige KOH, wobei sich ein rotbraunes Öl abscheidet, das nach kurzer Zeit kristallisiert.
Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus Methanol erhält man 12,5 g gelbes 1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien(2.5) (XIa) verunreinigt mit geringen Mengen Ausgangsphenol, das durch Auslesen aus dem Mischkristallisat bzw. frakt. Umkristallisation mit Methanol abgetrennt werden kann.
Aus der Mutterlauge läßt sich nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des dabei erhaltenen braunen Sirups aus wenig Methanol 2,3 g schwach gelbliches, kristallines N.N-Dimethyl-O-(4-methoxy-2-dimethylthiocarbamoyl-6-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XIb) isolieren.
Die Mutterlauge, die noch das gewünschte O-Thiocarbamat XI enthält, wird an einer Kieselgelsäule zuerst mit Benzol, dann mit einem Benzol-Äthergemisch (3:1) chromatographiert. Die erste Fraktion liefert 1,4 g Ausgangsphenol, die zweite, nach Umkristallisation aus Petroläther (30-60° C), 1,8 g farblose, derbe Kristalle von N.N-Dimethyl-O-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XI).

Ausbeuten:	XI	1,8 g = 6,9 % d.Th.	Schmp. 86- 87° C
	XIa	11,0 g	Schmp. 107-109° C
	XIb	2,3 g	Schmp. 140-141° C

Analyse: XIa $C_{18}H_{29}NO_2S$ (323,4) Ber.: 4,33 N 9,91 S
Gef.: 4,04 N 9,88 S

NMR-Spektrum: XIa 3,8τ (olef.,2H) 6,45τ(br.) (-N(CH_3)$_2$)
6,8τ (-OCH_3,p-Subst.) 8,73τ(t.-Butyl,18H)

XIb 3,1/3,6τ(AB-System,2H,Aromat) 6,25τ(-OCH_3)
6,6-6,7τ(-N(CH_3)$_2$,4x3H) 8,65τ(t.-Butyl,9H)

IR-Spektren: XI $\nu_{N-C=S}$ 1535/1190 cm^{-1}

XIa $\nu_{N-C=S}$ 1515 cm^{-1}

$\nu_{chin.Syst.}$ 1640/1615; 1660 (m) cm^{-1}

XIb $\nu_{N-C=S}$ 1534/1200 cm^{-1}

3.6. Thermolyse von 1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien (2.5) (XIa)

6,8 g (21 mMol) der C-Acylverbindung XIa wurden in einem Glaskölbchen mit Kühlrohr und Innenthermometer im Ölbad langsam auf 150° C erhitzt. Bei 150° C tritt unter Aufschäumen spontane Reaktion ein, wobei die Temperatur sprunghaft bis auf 180° C ansteigt.
Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Danach wurden die Thermolyseprodukte in Benzol aufgenommen und an einer Kieselgelsäule zuerst mit Benzol, dann mit Äther (2:1) chromatographiert.
Die Benzolfraktion lieferte 1,3 g 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol vom Schmp. 105° C, die Benzol-Ätherfraktion ein dunkelbraunes Öl, das nach Zugabe von Petroläther (30-60° C) teilweise kristallisierte.
Das Kristallisat wurde abgetrennt und aus wenig Methanol umkristallisiert, wobei 1 g gelbes, kristallines 4-Methoxy-2-dimethylthiocarbamoyl-6-tert.-butylphenol (XIc) isoliert werden konnte.
Aus dem Filtrat von XIc wurden nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstands aus Petroläther

(30-60° C) 0,8 g N.N-Dimethyl-O-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butylphenyl)-thiocarbamat (XI) erhalten.
Bei einem zweiten Versuch wurden 200 mg XIa im Reagenzglas in ein Ölbad von 150° C getaucht um möglichst schnell die erforderliche Umlagerungstemperatur zu erreichen.
Nach Reaktionsende wurden die Thermolyseprodukte in Benzol gelöst und auf einer Kieselgelplatte (20x20, Schichtdicke 2 mm) mit Benzol als Laufmittel getrennt.
Man erhält drei Zonen a, b und c mit den RF-Werten 0,46, 0,17 und 0,04, die von der Platte abgehoben und mit Äther eluiert wurden.
Aus Zone a wurde 0,03 g 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol, aus Zone b 0,15 g gelbliches, teilweise kristallisierendes Öl und aus dessen Petrolätherauszug (Petroläther 30-60° C) 0,1 g O-Thiocarbamat XI erhalten. Aus dem Rückstand des Petrolätherauszugs konnten 0,05 g gelbliches, kristallines 4-Methoxy-2-dimethylthiocarbamoyl-6-tert.-butylphenol (XIc) isoliert werden.
Zone c ergab ein zähflüssiges nicht kristallisierendes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

Ausbeuten:	Versuch 1 %	Versuch 2 %	Schmp. °C
4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol	25	15	107-109
C-Acylverb. XIc	14	25	94- 95
O-Thiocarb. XI	11	50	86- 87

Analyse: XIc $C_{14}H_{21}O_2NS$ (267,4) Ber.: N 5,50 S 12,39 Gef.: N 5,25 S 12,00

IR-Spektrum: XIc $\nu_{N-C=S}$ 1529/1155 cm^{-1}

NMR-Spektrum: XIc 3,1/3,6τ(AB-System,2H,Aromat); 6,28τ($-OCH_3$) 6,57τ($-N(CH_3)_2$) ; 8,6τ(t.-Butyl,9H)

3.7. Photolyse von 1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien (2.5) XIa

1 g der C-Acylverbindung XIa wurde in ca. 25 ml Benzol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Hanovia mit Pyrexfilter) bestrahlt. Nach einer Stunde Bestrahlungsdauer wurde der Versuch abgebrochen und das Photolysegemisch aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein nicht kristallisierendes gelbes Öl. Davon wurde 1/4 auf eine präparative Dünnschichtplatte (20x20 cm, 2 mm Schichtdicke) aufgetragen und mit Benzol/Essigester (10:1) entwickelt.
Man erhält drei Zonen (a, b und c), die mit Äther eluiert wurden.
Aus Zone a und c konnten je 50 mg gelbes Öl und aus Zone b, nach Umkristallisation aus Petroläther 150 mg hellgelbe Kristalle vom Schmp. 103-117° C isoliert werden.
Das restliche Rohprodukt wurde an einer Kieselgelsäule mit Benzol/Essigester (10:1) chromatographiert und das Eluat analog der DC-Trennung in drei Fraktionen a, b und c getrennt. Fraktion a und c liefern wieder nicht kristallisierendes gelbes Öl und b, nach Umkristallisation aus Methanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 119-121° C.

Ausbeute: 550 mg = 55 % d.Th.

Analyse: $C_{18}H_{29}NO_2S$ (323,4) Gef.: C 66,89 H 9,22 N 4,49 S 10,77
Ber.: C 66,80 H 9,04 N 4,33 S 9,91

Massenspektrum: $M^+ = 323$ IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1670, $\nu_{N-C=S}$ 1515 cm^{-1}
NMR-Spektrum: siehe Seite 105

4. Darstellung der N.N-Dimethyl-S-aryl-thiocarbamate XII, XIII, XIIIa, XIV und XV durch thermische Umlagerung der O-Arylisomeren.

4.1. N.N-Dimethyl-S-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XII)

5 g N.N-Dimethyl-O-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (VII) werden in einem kleinen Kölbchen mit Kühlrohr und Innenthermometer 30 Min. lang am Sieden gehalten. (Sdp. 270-280°C).
Nach dem Abkühlen löst man die dunkelbraune, feste Substanz in Methanol und kristallisiert darin um. Man erhält leicht bräunliche Kristalle die, umkristallisiert aus Petroläther (60-70°C)/Benzol, reines S-Thiocarbamat XII in farblosen feinen Nädelchen vom Schmp. 188-189°C liefern.

Ausbeute: 2,8 g = 57 % d.Th.

Analyse: $C_{18}H_{26}N_2OS$ (318,5) Ber.: C 67,76 H 8,07 N 8,67 S 10,29
Gef.: C 67,88 H 8,22 N 8,79 S 10,04

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1678 cm^{-1} $\nu_{C=N}$ 2250 cm^{-1}

NMR-Spektrum: 2,3 τ (aromat., 2H) 6,49 τ ($-N(CH_3)_2$)
8,6 τ (t.-Butyl, 18H)

4.2. N.N-Dimethyl-S-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XIII)

8 g N.N-Dimethyl-O-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (VIII) werden analog 4.1. 30 Min. lang am Sieden gehalten (Sdp. 295°C).
Danach wird das dunkel gefärbte Produkt im Vakuum (0,1 Torr) in einem Säbelkolben destilliert. Als Destillat erhält man ein bräunliches Harz, das nach Umkristallisation aus Essigester farbloses, kristallines S-Thiocarbamat XIII mit dem Schmp. 146-147°C liefert.

Ausbeute: 3,2 g = 40 % d.Th.

Analyse: $C_{18}H_{29}NO_3S_2$ (371,6) Ber.: C 58,5 H 8,01 N 3,84 S 17,45
Gef.: C 58,2 H 7,87 N 3,77 S 17,23

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1667 cm^{-1}

4.3. N.N-Dimethyl-S-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XIIIa)

1,8 g N.N-Dimethyl-O-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (X) werden 60 Min. lang auf 298°C (Siedetemperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in Benzol aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (Woelm, Akt.-Stufe I) mit Benzol/Essigester (10:1) chromatographiert und das Eluat in zwei Fraktionen aufgefangen. Aus der ersten Fraktion erhält man 0,65 g Ausgangssubstanz X. Die zweite Fraktion liefert 0,9 g braunes, nicht kristallisierendes Öl (nach anal. DC nicht umgelagertes O-Thiocarbamat X mit S-Thiocarbamat XIIIa), das nochmals auf zwei präp. Dünnschichtplatten (Kieselgel, 20x20 cm, Schichtdicke 2 mm) mit Benzol aufgetrennt wurde.
Die erste Zone ergab 0,2 g Ausgangssubstanz X und die zweite, aus wenig Methanol umkristallisiert 0,18 g dunkelbraun gefärbtes S-Thiocarbamat XIIIa, das nur unter großem Substanzverlust durch Umkristallisation mit Äther im Tiefkühlfach farblos zu bekommen ist.

Ausbeute: 0,1 g = 5,6 % d.Th. Schmp.: 110-112°C
0,9 g Ausgangssubstanz (O-Thiocarbamat X) = 50 %

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1661 cm^{-1}

4.4. N.N-Dimethyl-S-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XIV)

Die Umlagerung von N.N-Dimethyl-O-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (IX) wird wie unter 4.1. beschrieben durchgeführt.

Man erhitzt 5,8 g O-Thiocarbamat IX 30 Min. lang auf 293°C. Nach dem Abkühlen und Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus wenig Methanol erhält man das gewünschte S-Thiocarbamat XIV in schwach bräunlichen Kristallen vom Schmp. 139-140°C.

Ausbeute: 3,6 g = 63 % d.Th.

Analyse: $C_{19}H_{29}NO_2S$ (335,5) Ber.: C 68,03 H 8,71 N 4,18 S 9,1
Gef.: C 67,92 H 8,85 N 4,39 S 9,2

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1695/1675 cm^{-1}

NMR-Spektrum: 2,0τ (aromat., 2H) 6,96τ ($-N(CH_3)_2$)
7,3τ (p-Subst., 3H) 8,5τ (t.-Butyl, 18H)

4.5. N.N-Dimethyl-S-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XV)

2,6 g N.N-Dimethyl-O-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XI) werden in einem Schliffkölbchen mit Kühlrohr und Innenthermometer im Ölbad erhitzt und 45 Min. lang am Sieden gehalten. Während dieser Zeit fällt die anfängliche Siedetemperatur von 297°C durch das Auftreten tiefersiedender brauner Zersetzungsprodukte langsam auf 270°C ab.
Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in Benzol gelöst und die Lösung an einer Kieselgelsäule (Woelm, Akt.-Stufe II) zuerst mit wasser-gesättigtem Benzol chromatographiert. Das Eluat liefert, umkristallisiert aus Petroläther (60-70°C) 2 g 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butylphenol (80 % d.Th.) vom Schmp. 105-106°C.
Danach eluiert man mit Benzol-Äther (10:1), wobei man als Eluat ein dunkelbraunes Öl erhält, das nach mehrmaligem Umlösen mit Petroläther und Methanol schwach bräunliches, kristallines S-Thiocarbamat XV liefert.

Ausbeute: 0,2 g = 7,6 % d. Th. Schmp.: 152-153°C
IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1669 cm^{-1}

5. Darstellung der Thiophenole XVI, XVII und XVIII aus den N.N-Dimethyl-S-aryl-thiocarbamaten

5.1. 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVI)

In einem länglichen Glasgefäß mit Schliff und seitlichem Hahn wird vorher getrocknetes Ammoniakgas kondensiert. Um Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, spült man die Apparatur vorher mit getrocknetem und gereinigtem Stickstoff. Nachdem sich ca. 50 ml flüssiges Ammoniak gebildet haben, gibt man unter Stickstoff bei ständigem Rühren 2,2 g (6,9 mMol) N.N-Dimethyl-S-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XII) zu.
Anschließend beginnt man mit der Zugabe von 0,3 g (13 mMol) metallischem Natrium in kleinen Portionen, wobei sich die Lösung blau färbt. Vor jeder weiteren Na-Zugabe wartet man bis sich die Lösung wieder entfärbt hat. Die Reaktion ist beendet, wenn die Blaufärbung mindestens 10 Min. lang bestehen bleibt.
Solange das Reaktionsgefäß noch im Kühlbad steht, gibt man 25 ml Petroläther (30-60°C) zu und läßt das Ammoniak über Nacht abdunsten. Danach gibt man 50 ml einer 50 %igen Lösung von Äthanol in Petroläther (30-60°C) zu, wobei noch etwas NH_3 frei und nicht verbrauchtes Natrium zersetzt wird.
Nachdem man mit 2n HCl angesäuert hat um restliche Natriumsalze zu hydrolysieren, schüttelt man mehrmals mit Wasser aus. Die org. Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 1,5 g leicht gelbliches, kristallines Rohthiophenol (75 % d.Th.).
Zur Reinigung kristallisiert man in Petroläther (60-70°C) um und sublimiert die Substanz anschließend im Vakuum (0,1 Torr) bei 100°C. Nochmalige Umkristallisation des Sublimats aus Petroläther ergibt reines, farbloses, kristallines 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVI).

Ausbeute: 1 g = 50 % d.Th. **Schmp.:** 108-109°C

Analyse: $C_{15}H_{21}NS$ (247,4) Ber.: C 72,80 H 8,56 N 5,66 S 12,94
Gef.: C 72,57 H 8,31 N 5,75 S 12,19

IR-Spektrum: $\nu_{C=N}$ 2240 cm^{-1}

NMR-Spektrum: 2,47 τ (aromat., 2H) 5,82 τ (-SH)
8,45 τ (t.-Butyl, 18H)

5.2. 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVII)

1,5 g (4,5 mMol) N.N-Dimethyl-S-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat (XIV) werden wie unter 5.1. beschrieben in ca. 50 ml flüssigem Ammoniak gelöst und mit 0,23 g (10 mMol) metallischem Natrium umgesetzt. Als Reaktionsprodukt erhält man 1,1 g gelbliches Öl, das alsbald kristallisiert. Die Umkristallisation aus Petroläther liefert 0,5 g leicht gelbliches Rohthiophenol XVII vom Schmp. 97-101°C und die nachfolgende Sublimation im Vakuum (0,1 Torr) bei 100°C farbloses, reines, kristallines 4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVII).
Aus dem Mutterlaugenrückstand wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/10 % Essigester und Sublimation des Eluats zusätzlich 0,1 g reines Thiophenol XVII isoliert.

Ausbeute: 0,5 g = 63 % d.Th. Schmp.: 101-102°C

Analyse: $C_{16}H_{24}OS$ (264,4) Ber.: C 72,67 H 9,14 S 12,1
Gef.: C 72,86 H 9,13 S 11,97

IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1685 cm^{-1}

NMR-Spektrum: 2,11 τ (aromat., 2H) 5,88 τ (-SH)
7,49 τ (p-Subst.,-$COCH_3$)
8,45 τ (t.-Butyl, 18H)

5.3. 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII)

2,3 g (7,6 mMol) N.N-Dimethyl-S-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl.-phenyl)-thiocarbamat (XIII) werden wie bei 5.1. mit 0,35 g (15,2 mMol) metallischem Natrium umgesetzt. Da überschüssiges Natrium die Methylsulfonylgruppe angreift ist das Reaktionsende nicht wie bei den anderen Spaltungen an der bestehenbleibenden Blaufärbung der Lösung zu erkennen. Es muß daher mit stöchiometrischer Menge an Natrium gearbeitet werden.
Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt dann wieder analog 5.1.
Nach Abdunsten des Ammoniaks und Ansäuern mit 2n HCl setzt man etwas Äther zu, trennt die org. Phase ab und trocknet mit Natriumsulfat.
Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein leicht gelbliches, kristallines Rohprodukt. Mehrmalige Umkristallisation aus Methanol, wobei die Löslichkeit mit steigender Reinheit des Thiophenols abnimmt, liefert schwach gelbliches, kristallines 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII) vom Schmp. 167-168°C.

Ausbeute: 0,9 g = 48 % d.Th.

Analyse: $C_{15}H_{24}O_2S_2$ (300,5) Ber.: C 59,98 H 8,05 S 21,40
Gef.: C 59,79 H 8,28 S 21,14

NMR-Spektrum: 2,13 τ (aromat., 2H) 5,75 τ (-SH)
6,95 τ ($-SO_2CH_3$) 8,40 τ (t.-Butyl, 18H)

6. Reduktion von 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol (VI) mit Diisobutylaluminiumhydrid

In einem Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Chlorkalziumrohr wurden unter Stickstoff 0,95 g (3,3 mMol) 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butylphenol (VI) in 50 ml absolutem Toluol gelöst und danach unter ständigem Rühren

17 ml einer Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (20 %ig in Hexan) zugegeben. Anschließend wurde die Lösung bei 110°C unter Rückfluß gekocht.
Nach 25 Stdn. Reaktionsdauer wurde ca. 1/7 der Reaktionsmischung entnommen, auf eine präp. Dünnschichtplatte (Kieselgel, 20x20 cm, 2mm Schichtdicke) aufgetragen, mit Benzol/Essigester (10:1) entwickelt und die einzelnen Zonen mit Äther/Methanol (10:1) eluiert.
Die Aufarbeitung der Eluate ergab 25,9 mg (19 %) Ausgangsphenol VI vom Schmp. 184-185°C, 43,8 g zähflüssiges, nicht kristallisierendes Öl und 14,7 g (10 %) kristallines 4-Methylsulfoxydo-2.6-di-tert.-butylphenol (VIa), das bei 167°C unter Zersetzung und Gelbfärbung schmilzt (Lit.-Schmp.: 167°C, IR-Spektr. = IR-Spektr. Lit. [31]).
Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 48 Stdn. war nach anal. DC das gesamte Phenol VI umgesetzt. Nun wurden 10 ml Äthanol, dann 20 ml Wasser zugegeben und mit HCl konz. angesäuert. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.
Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0,8 g farbloses Öl.
Von diesem Öl wurde ca. 1/7 auf eine präp. Dünnschichtplatte (Kieselgel, 20x20 cm, Schichtdicke 2mm) aufgetragen, mit Benzol/Essigester (10:1) entwickelt und die einzelnen Zonen mit Äther/Methanol (10:1) eluiert. Man erhielt nach Umkristallisation der Rohprodukte aus Methanol 4,8 mg (4 %) Ausgangsphenol VI, 24,3 mg (21 %) 4-Methylsulfoxydo-2.6-di-tert.-butylphenol (VIa) und 65 mg Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid (IVa) vom Schmp. 147-148°C (Lit.-Schmp.: 145-146°C [31]).
Das restliche Öl wurde mit Petroläther (60-70°C) ausgezogen, wobei das schwerlösliche Ausgangsphenol VI abgetrennt werden konnte.
Der Petrolätherauszug lieferte ein farbloses Kristallisat (260 mg) vom Schmp. 80-130°C, vermutlich ein Gemisch aus 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (IV) und 4-Mercapto-2.6-di-tert.-butylphenol (V) das nicht getrennt wurde.

7. 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XX) durch Reduktion von 4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XVIII) mit Diisobutylaluminiumhydrid

In einem Dreihalskolben, versehen mit Magnetrührer, Rückflußkühler und einem Chlorkalziumrohr, werden unter Stickstoff 0,9 g (3 mMol) Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl thiophenol (XVIII) in 50 ml absolutem Toluol glöst und mit 17 ml (16,7 mMol) Diisobutylaluminiumhydrid (20 %ig in Hexan versetzt.
Man hält die Lösung 48 Stdn. lang am Sieden (Sdp.: 120°C). Danach läßt man abkühlen, gibt ca. 10 ml Äthanol und 20 ml Wasser zu, säuert mit HCl konz. an und trennt die org. Phase ab.
Diese wird mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man als Rohprodukt ein gelbliches Öl, das nach Untersuchungen mit gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Varian-Gerät MAT 111, Säule 10 % SRG OV 17 auf Chromosorb W (80-100 mesh), Länge 2 m, ∅ 2 mm) zu ca. 60 % aus 4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butylthiophenol (XX) (M^+ = 254) und zu ca. 40 % aus 4-Mercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXI) (M^+ = 268) besteht.
Zur Trennung löst man das Rohprodukt in Petroläther (60-70°C) und schüttelt mit 2n NaOH aus. Dabei löst sich das Dithiol XXI als Natriumsalz in der wässrigen Phase und kann durch Ansäuern mit HCl konz. als farblose kristalline Substanz vom Schmp. 77-78°C nach Umkristallisation aus wenig Äthanol isoliert werden.
Die org. Phase wird gut mit Wasser gewaschen und danach getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt als Rückstand ein gelbliches Öl, ein Gemisch aus dem gesuchten Thiophenol XX mit Nebenprodukten.
Zur Trennung wurde dieses Gemisch auf eine präp. Dünnschichtplatte (Kieselgel, 20x20 cm, Schichtdicke 2 mm) aufgetragen und mit Benzol/Hexan (1:2) entwickelt.
Man erhält drei Zonen, die mit Äther eluiert wurden. Nach gaschromatographischer Auswahl konnte aus der mittleren Zone ca. 0,2 g öliges, nach NMR-Spektrum nahezu reines

4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XX) erhalten werden, das auch nach längerem Stehen im Kühlschrank nicht kristallisierte.

Ausbeute: 0,2 g = 23 % d.Th.

NMR-Spektrum: 2,6 τ (aromat., 2H) 6,4 τ (-SH)
7,55 τ ($-SCH_3$) 8,4 τ (t.-Butyl, 18H)

8. Versuche zur Spaltung von N.N-Dimethyl-S-(3-fluor-2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat zum 2.4.6-Tri-tert.-butyl-3-fluor-thiophenol (XIX)

1 g (2,7 mMol) N.N-Dimethyl-S-(3-fluor-2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat gelöst in ca. 50 ml flüssigem Ammoniak wurden wie unter 5.1. beschrieben mit 0,12 g (5,2 mMol) metallischem Natrium umgesetzt.
Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden 0,8 g eines schwach gelblichen, kristallinen Rohproduktes erhalten, das nach anal. DC noch ungespaltenes S-Thiocarbamat enthält.
Die Umkristallisation des Rohprodukts aus Methanol ergab 0,4 g farblose Kristalle vom Schmp. 129-138°C, die Aufarbeitung der Mutterlauge an einer Kieselgel-Säule mit Benzol neben 100 mg Ausgangssubstanz 150 mg farblose Kristalle vom Schmp. 120-124°C.
Zur weiteren Reinigung wurden die beiden Rohprodukte im Vakuum (0,1 Torr) bei 100°C sublimiert.
Als Sublimat erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 131-138°C, nach IR-Spektrum und Elementaranalyse ($S_{gef.}$ = 3,22 %, $S_{ber.}$ = 10,8 %) ein Gemisch aus ca. 30 % Thiophenol XIX und ca. 60 % 2.4.6-Tri-tert.-butyl-fluorbenzol vom Schmp. 117-121°C.
Nach dreimaliger Umkristallisation des Gemisches aus Aceton erhöhte sich der Schmp. auf 167-168°C und der S-Gehalt auf 6,8 %. Das reine Thiophenol XIX konnte auf diese Weise jedoch nicht isoliert werden.
Da der S-Gehalt des reinen Thiophenols XIX 10,8 % beträgt, enthält das Gemisch 66% Thiophenol XIX.

9. Synthese von 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXIX)

9.1. 1-Brom-4-amino-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXV)

In eine Schüttelente mit ca. 250 ml Fassungsvermögen gibt man vorher mit Methanol gewaschenes Raney-Nickel und dann 10 g (38,1 mMol) 1-Brom-4-nitro-2.6-di-tert.-butylbenzol [38] gelöst in 100 ml Methanol und hydriert bei Raumtemperatur. Nach ca. 40 Min. und einem Verbrauch von ca. 2,5 Ltr. Wasserstoff ist die Hydrierung beendet.
Man filtriert vom Raney-Nickel ab. Aus dem Filtrat erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels ein leicht gelbliches, kristallines Rohprodukt, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther (60-70°C) 1-Brom-4-amino-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXV) in schwach gelblichen Nadeln liefert.

Ausbeute: 6,5 g = 72 % d.Th. Schmp.: 109°C

9.2. 1-Brom-4-hydroxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVI) *)

In einem Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Thermometer, löst man 3,6 g 1-Brom-4-amino-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXV) in 55 ml Eisessig und fügt 70 ml verd. HCl (25 ml HCl konz. + 54 ml H_2O) zu. Dabei fällt das anfangs gelöste Amin wieder aus. Man kühlt die Suspension mit Eis/Kochsalz auf 0°C und läßt unter Rühren eine Lösung von 1,3 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser zutropfen, wobei das Amin als Diazoniumsalz in Lösung geht.
Danach rührt man noch 10 Min. lang und läßt anschließend die Diazoniumlösung in 1,5 Ltr. siedendes Wasser einfließen. Dabei fällt ein gelbliches, kristallines Rohprodukt aus, das durch Ausschütteln mit Petroläther (60-70°C) von der wässrigen Phase abgetrennt wird.

---

*) Bei dieser Synthese entsteht ein Gemisch aus XXVI und der entsprechenden Chlorverbindung XXVIa

Man engt die Petrolätherphase auf ca. 50 ml ein, läßt auskristallisieren, saugt ab und wäscht das Kristallisat mit wenig Petroläther.
Zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (60-70°C) ergibt farblose Blättchen, ein Gemisch aus ca. 75 % 1-Brom-4-hydroxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVI) und 25 % 1-Chlor-4-hydroxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVIa).

Ausbeute: 1,5 g = 41 % berechnet als Bromverbindung
Schmp.: 143-144°C

Zur Isolierung von Nebenprodukten wurden die vereinigten Mutterlaugen mehrerer Ansätze an einer Kieselgelsäule mit Benzol chromatographiert und das Eluat in zwei Fraktionen aufgefangen.
Die erste Fraktion lieferte nach Umkristallisation aus Methanol 0,1 g Bis-(3.5-di-tert.-butyl-4-bromphenyl)-äther (XXVIb), die zweite Fraktion ein Gemisch aus XXVIb mit 4-Chlor-2.6-di-tert.-butyl-brombenzol (XXVIc). Durch Umkristallisation aus Methanol ließ sich der Diphenyläther XXVIb abtrennen.
Vakuumdestillation des Mutterlaugenrückstands (0,1 Torr bei 100°C) und Umkristallisation des Destillats aus wenig Methanol lieferte 0,25 g 4-Chlor-2.6-di-tert.-butyl-brombenzol (XXVIc) in farblosen Nadeln vom Schmp. 83-84°C.

Massenspektren: XXVIb M^+ = 550/ 552/ 554 im Intensitätsverhältnis ≅ 1:2:1 (entsprechend 2 Br-Atomen im Molekül

XXVIc M^+ = 302/ 304/ 306 im Intensitätsverhältnis ≅ 3:4:1 (entsprechend einem Br- und Cl-Atom im Molekül

IR-Spektrum: XXVIc siehe Seite 110

9.3. 1-Brom-4-methoxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVII) und 1-Chlor-4-methoxy-2.6-di-tert.-butylbenzol (XXVIIa)

5 g des nach 9.2. erhaltenen Gemisches der Phenole XXVI und XXVIa werden in einem Erlenmeyerkolben mit Magnetrührer in 20 ml Methanol und 10 ml 2n Natronlauge gelöst.
Unter Rühren gibt man tropfenweise 2 ml reines Dimethylsulfat zu, wobei sich die Anisole XXVII und XXVIIa bereits abscheiden.
Nach ca. 30 Min., wenn das Reaktionsgemisch neutral geworden ist, gibt man weitere 5 ml 2n NaOH und 1 ml Dimethylsulfat zu. Nach 15 Min. werden nochmals 2 ml 2n NaOH zugegeben und dann noch ca. 10 Min. lang gerührt.
Anschließend verdünnt man mit Wasser auf 200 ml, neutralisiert mit 2n HCl und saugt ab.
Als Rohprodukt erhält man schwach rosa gefärbte Kristalle. Die Umkristallisation aus Methanol liefert entsprechend der Zusammensetzung des Phenolgemisches XXVI/XXVIa ein Mischkristallisat aus XXVII und XXVIIa in farblosen Blättchen vom Schmp. 54-55° C mit einer Ausbeute von 4 g.

9.4. Gaschromatographische Trennung des Anisolgemisches XXVII / XXVIIa

1 g des Gemisches aus XXVII und XXVIIa wurde in Benzol gelöst, in kleinen Portionen auf eine OV 17-Säule (Länge 1 m, ∅ 2 cm, Belegung: 10 % OV 17) gegeben und bei 200° C isotherm chromatographiert (Retentionszeit ca. 30 Min.).
Die getrennten Anisole wurden anfangs in mit flüssiger Luft gekühlten Fallen ausgefroren. Besser ist es jedoch, die als Aerosole aus der Säule kommenden Substanzen mit gekühltem CCl_4 aus dem Gasstrom auszuwaschen.
Aus den Fraktionen erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation der Rohprodukte aus Äthanol die reinen Anisole XXVII und XXVIIa in farblosen Kristallen.

4-Brom-3.5-di-tert.-butylanisol (XXVII):

Ausbeute: 0,6 g Schmp.: 59° C

Analyse: $C_{15}H_{23}BrO$ (299,25) Ber.: 60,20 C 7,76 H 26,70 Br
Gef.: 60,32 C 7,49 H 26,84 Br

NMR-Spektrum: 3,10τ (aromat.) 6,30τ ($-OCH_3$)
8,45τ (t.-Butyl) im Verhältnis 2:3:18

4-Chlor-3.5-di-tert.-butylanisol (XXVIIa):

Ausbeute: 0,2 g Schmp.: 60,5 - 61° C

Analyse: $C_{15}H_{23}ClO$ (254,8) Ber.: 70,70 C 9,09 H 13,92 Cl
Gef.: 70,53 C 9,14 H 13,66 Cl

NMR-Spektrum: 3,18τ (aromat.) 6,32τ ($-OCH_3$)
8,52τ (t.-Butyl) im Verhältnis 2:3:18

9.5. 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXIX)

In einen Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter und Kühler gibt man unter Stickstoff 0,5 g mit Jod aktivierte Magnesiumspäne und 10 ml absolutes Tetrahydrofuran. Dann läßt man eine Lösung von 4,5 g des Anisolgemisches XXVII/XXVIIa in 30 ml absolutem Tetrahydrofuran so zutropfen, daß die Lösung gerade am Sieden bleibt, erhitzt noch ca. 10 Min. und gibt dann 0,5 g Schwefel portionsweise zu. Da dieser Reaktionsschritt exotherm verläuft, darf während der Schwefelzugabe nicht erwärmt werden. Anschließend hält man die Lösung noch ca. 30 Min. lang am Sieden und gießt dann die Reaktionsmischung auf Eis, säuert mit HCl an und nimmt das Rohprodukt in Petroläther (60-70° C) auf. Die org. Phase wird mit 1n NaOH ausgeschüttelt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das nicht kristallisiert.

Zur Reinigung destilliert man im Vakuum (0,1 Torr). Zwischen 80 und 120° C geht ein farbloses Destillat über, das beim Erkalten sofort kristallisiert.
Die Umkristallisation aus Methanol liefert 1,2 g farbloses, kristallines, mit Chloranisol XXVIIa verunreinigtes Rohthiophenol XXIX vom Schmp. 53-54° C.
Aus der Mutterlauge konnte farbloses, flüssiges 3.5-Di-tert.-butyl-anisol isoliert und durch IR-Spektrenvergleich mit durch Methylieren von 3.5-Di-tert.-butylphenol dargestelltem 3.5-Di-tert.-butyl-anisol identifiziert werden.
Da die Trennung von Thiophenol XXIX und Anisol XXVIIa durch frakt. Kristallisation oder Dünnschichtchromatographie nicht möglich ist (beide Verbindungen besitzen gleiche RF-Werte), wird das Rohthiophenol in Petroläther mit alkal. Hexacyanoferrat-III-Lösung oxydiert.
Man erhält nach Abziehen des Petroläthers ein gelbes Öl, aus dem durch Sublimation im Vakuum (0,1 Torr) bei 100° C der größte Teil des Chloranisols XXVIIa entfernt wird.
Der Sublimationsrückstand, umkristallisiert aus Essigester, liefert 0,7 g gelbes, kristallines Bis-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid (XXXII) vom Schmp. 157-158° C.
Das heraussublimierte 4-Chlor-3.5-di-tert.-butylanisol XXVIIa schmilzt nach Umkristallisation aus Methanol bei 58,5-60° C.

9.6. Reduktion von Bis-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid (XXXII)

1 g Disulfid XXXII wird in einem Dreihalskolben, versehen mit Kühler und $CaCl_2$-Rohr in ca. 50 ml absolutem Äthylenglykoldimethyläther gelöst. Dann gibt man 60 mg Lithiumalanat zu und kocht am Rückfluß ca. 15 Min. lang.
Nach Ende der Reduktion wird nicht verbrauchtes Lithiumalanat vorsichtig tropfenweise zuerst mit etwas Äthanol, dann mit Wasser zersetzt. Anschließend säuert man das Reaktionsgemisch mit 2n HCl an und schüttelt im Scheidetrichter mit absolutem, peroxydfreiem Äther aus, trennt die

org. Phase ab und wäscht diese mehrmals mit Wasser. Nach Entfernen des Äthers erhält man ein kristallines Rohprodukt, das zur Trennung von nicht reduziertem Disulfid XXXII im Vakuum (0,1 Torr) bei 100° C sublimiert wird. Zweimalige Umkristallisation des Sublimats aus Methanol ergibt farblose Blättchen von gaschromatographisch reinem (Säule: 2 m OV 17, Temp.: 200° C isotherm) 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (XXIX).

Ausbeute: 950 mg = 91 % d.Th. Schmp.: 61-62° C

Analyse: $C_{15}H_{24}OS$ (252,4) Ber.: 71,93 C 9,58 H 12,70 S Gef.: 71,33 C 9,49 H 12,79 S

NMR-Spektrum: 3,10 τ (aromat.) 6,75 τ (-SH) 6,26 τ ($-OCH_3$) 8,5 τ (t.-Butyl) im Verhältnis 2:1:3:18

10. Darstellung der Disulfide aus den Thiophenolen XVI, XVII, XX und XXIX

Die Thiophenole XVI, XVII und XX werden in Petroläther (30-60° C) gelöst und im Scheidetrichter durch Schütteln mit alkal. Kaliumhexacyanoferrat-III-Lösung unter Zusatz einer Spur 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol (blaue Radikalfarbe zeigt den Endpunkt der Oxydation an) zu den Disulfiden oxydiert. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation der Rohprodukte aus Essigester erhält man aus XVI: Bis-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid (XXX) in gelben Kristallen vom Schmp. 245° C, aus XVII: Bis-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid (XXXI) in gelben Kristallen vom Schmp. 176° C und aus XXIX gelbes, kristallines Bis-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid (XXXII) mit dem Schmp. 157-158° C.
Zur Oxydation des Thiophenols XX*) wird wegen der leicht oxydierbaren Methylmercaptogruppe anstelle von Kaliumhexacyanoferrat-III-Lösung wässrig-alkoholische Jodlösung

*) Es wurden die nach ESR-Messungen verbleibenden geringen Mengen (< 100 mg) verwendet.

unter Zusatz von Natriumhydrogencarbonat verwendet. Nach Aufarbeitung erhält man Bis-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid (XXXIII) als gelbes, zähes Öl, das in wenig Essigester gelöst, nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank gelbe Kristalle vom Schmp. 157-159° C lieferte (ca. 5 mg aus 20 mg Rohprodukt).

NMR-Spektrum (20° C): 2,8/3,0 τ (breit, aromat.)
7,46 τ ($S-CH_3$)
8,4/9,0 τ (breit, t.-Butyl)
im Verhältnis 2:3:18

11. ESR-Messungen

11.1. Allgemeines

Die ESR-Messungen wurden mit einem Varian-Gerät E 12 mit 100 KHz-Feldmodulation durchgeführt und die Spektren in erster Ableitung aufgezeichnet.
Zur Photolyse der Proben im ESR-Gerät diente, bei Verwendung von Quarz- oder dünnwandigen Glasröhrchen (0,3 mm Wandstärke) und Belichtungszeiten von 5-10 Min., ein punktförmiger Hg-Hochdruckbrenner (Hg K 100 der Quarzlampengesellschaft Hanau), der mit Hilfe einer Quarzlinse von ca. 25 mm Brennweite direkt in den Hohlraumresonator abgebildet wurde.
Zur Photolyse der Proben außerhalb des ESR-Geräts wurde, bei Verwendung von Quarzröhrchen und Belichtungszeiten von 1-5 Min. eine kreisförmige Anordnung mehrerer Niederdruckbrenner (F 1140 Quarzlampengesellschaft Hanau) benutzt.
Zur Erzielung der gewünschten Probentemperatur wurde die Varian-Temperatureinheit verwendet, die unmittelbar vor der Messung mit Hilfe eines Thermoelements geeicht wurde.

11.2. Dehydrierung mit Dibenzoylperoxyd

In Glasröhrchen mit ca. 2 mm Innendurchmesser und ca. 0,4 mm Wandstärke wurden 50-90 mg Thiophenol und 20-30 mg Dibenzoyl-

peroxyd eingewogen, in ca. 0,5 ml Benzol gelöst und mit reinem Stickstoff mehrfach gespült.
Zur Messung wurden die Glasröhrchen abgeschmolzen und im Hohlraumresonator auf die angegebene Temperatur erwärmt.

11.3. Photolyse

Zur photolytischen Dehydrierung wurden 10-50 mg der Thiophenole in Quarzröhrchen von ca. 4 mm Durchmesser eingewogen, in ca. 0,5 ml absolutem Benzol oder Tetrachlormethan (Merck, p.a.) gelöst, die Lösungen ca. 10 Min. lang mit reinem Stickstoff durchperlt und anschließend mit einem Stopfen verschlossen. Die UV-Bestrahlung erfolgte je nach Stabilität der zu erwartenden Radikale entweder mit einer Hg-Niederdrucklampe bei einer Belichtungszeit von ca. 1-5 Min. außerhalb des Geräts, oder mit einem Hg-Hochdruckbrenner bei einer Belichtungszeit von ca. 5-10 Min. direkt im Hohlraumresonator.
Die Proben färben sich bereits nach kurzer Belichtungszeit je nach Farbintensität des sich bildenden Disulfids gelblich bis gelb. Die einzelnen Proben können mehrfach belichtet und gemessen werden.

11.4. Bestimmung der g-Faktoren

Dazu wurden jeweils 40 mg der Thiophenole und ca 20 mg Dibenzoylperoxyd in Glasröhrchen eingewogen, mit ca. 0,5 ml Benzol in Lösung gebracht und wie bei 11.2. zur Messung vorbereitet. Alle Proben wurden bei konstanter Temperatur von 80°C und gleichbleibender Geräteeinstellung (Mikrowellenenergie, Modulationsamplitude) unmittelbar nacheinander gemessen.
Die g-Werte wurden als Mittelwert aus drei aufeinanderfolgenden Messungen an jeder Probe durch Vergleich mit 4-Butoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl ermittelt.

11.5. Kinetische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der Halbwertszeiten bei photolysierten Proben wurde das Radikalsignal bei den angegebenen Temperaturen entweder in regelmäßigen Zeitabständen, oder bei schnellem Radikalzerfall bei festem H_o-Feld vom eingestellten Signalmaximum an direkt bis zu seinem Verschwinden bzw. bis zu einem konstanten Wert aufgezeichnet.
Aufgetragen wurde die Signalhöhe C bzw. der Quotient C_o/C (C_o = Signalhöhe direkt nach Abbruch der Photolyse) logarithmisch gegen die Zeit.
Die Abhängigkeit der Halbwertszeiten von der Temperatur, vom Lösungsmittel und der Thiophenolkonzentration wurde aus den bei 40, 50 und 60°C registrierten Zerfallskurven photolysierter Proben von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol verschiedener Konzentration (10, 30 und 50 mg) in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol und Tetrachlormethan, jeweils 0,5 ml) ermittelt und graphisch dargestellt.
Aufgetragen wurden die Halbwertszeiten gegen die Thiophenolkonzentration und die reziproken Halbwertszeiten logarithmisch gegen 1/T. Die Aktivierungsenergie für den Radikalzerfall in Benzol und CCl_4 wurde aus der Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet.

Schmelzpunkte und Aussehen der dargestellten Verbindungen

		Schmp. °C	Farbe Kristallform	Summenformel	Mol.-Gew.
I	4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenol	146-147	farblos	$C_{15}H_{21}O$	217,33
II	4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol	152-153	farblos	$C_{16}H_{24}O_2$	248,35
IIIf	4.4'-Thio-bis-(2.6-di-tert.-butyl-phenol)	136-137	farblos	$C_{28}H_{42}O_2S$	442,70
IV	4-Mercapto-2.6-di-tert.-butylphenol	84	farblos	$C_{14}H_{22}OS$	238,38
V	4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenol	69- 70	farblos	$C_{15}H_{24}O$	220,35
Vc	4-Dimethylthiocarbamoyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol	162-163	gelblich	$C_{17}H_{27}ONS$	293,50
Vd	N.N-Dimethyl-O-(2.6-di-tert.-butyl-4-dimethylthiocarbamoyl-phenyl)-thiocarbamat	236-238	farblos Plättchen	$C_{20}H_{32}N_2OS_2$	380,50
VI	4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol	186-187	farblos	$C_{15}H_{24}O_3S$	284,40
VII	N.N-Dimethyl-O-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	162-163 a) 123 b)	farblos	$C_{18}H_{26}ON_2S$	318,48
VIII	N.N-Dimethyl-O-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	118-119 133-134	farblos Nadeln	$C_{18}H_{29}O_3NS_2$	371,57

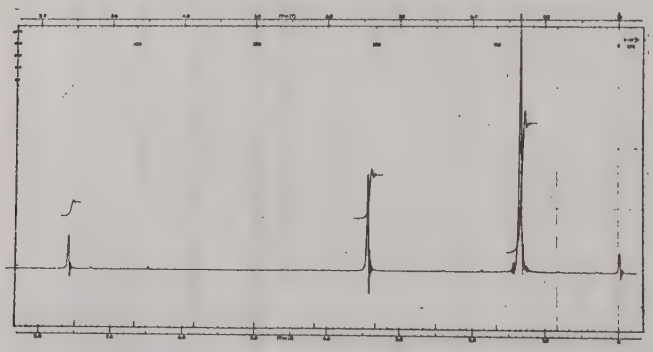
a) aus Methanol, b) aus Petroläther

		Schmp. °C	Farbe Kristallform	Summenformel	Mol.-Gew.
IX	N.N-Dimethyl-O-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	127-128	farblos	$C_{19}H_{29}NO_2S$	335,5
X	N.N-Dimethyl-O-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	82- 83	farblos	$C_{18}H_{29}ONS_2$	339,6
XI	N.N-Dimethyl-O-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	86- 87	farblos derb	$C_{18}H_{29}ONS$	307,5
XIa	1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien (2.5)	107-109	tiefgelb Nadeln	$C_{18}H_{29}NO_2S$	323,4
XIb	N.N-Dimethyl-O-(4-methoxy-2-dimethyl-thiocarbamoyl-6-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	140-141	gelblich	$C_{17}H_{26}O_2N_2S_2$	354,5
XIc	4-Methoxy-2-dimeththiocarbamoyl-6-tert.-butylphenol	94- 95	gelb	$C_{14}H_{21}O_2NS$	267,4
XII	N.N-Dimethyl-S-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	188-189	farblos Nadeln	$C_{18}H_{26}N_2OS$	318,5
XIII	N.N-Dimethyl-S-(4-methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	146-147	farblos	$C_{18}H_{29}NO_3S_2$	371,6
XIIIa	N.N-Dimethyl-S-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	110-112	farblos	$C_{18}H_{29}NOS_2$	339,6
XIV	N.N-Dimethyl-S-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	139-140	bräunlich	$C_{19}H_{29}NO_2S$	335,5

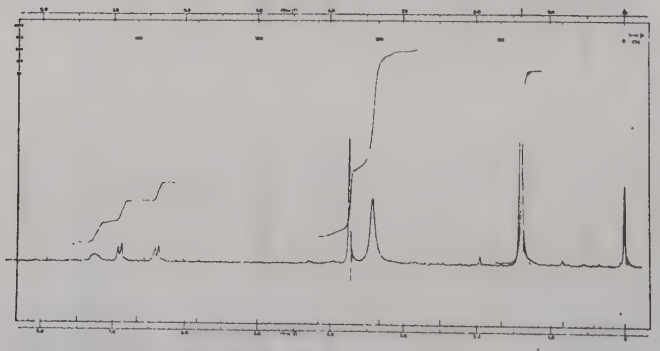
		Schmp. °C	Farbe Kristallform	Summenformel	Mol.-Gew.
XV	N.N-Dimethyl-S-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-thiocarbamat	152-153	bräunlich	$C_{18}H_{29}ONS$	307,5
XVI	4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol	108-109	farblos	$C_{15}H_{21}NS$	247,3
XVII	4-Acetyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol	101-102	farblos	$C_{16}H_{24}OS$	264,4
XVIII	4-Methylsulfonyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol	167-168	gelb	$C_{15}H_{24}O_2S_2$	300,5
XX	4-Methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol		gelb Öl	$C_{15}H_{24}S_2$	268,5
XXI	4-Mercapto-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol	77- 78	farblos	$C_{14}H_{22}S_2$	254,5
XXV	1-Brom-4-amino-2.6-di-tert.-butyl-benzol	109	gelb Nadeln	$C_{14}H_{22}NBr$	284,2
XXVIc	4-Chlor-2.6-di-tert.-butyl-brom-benzol	83- 84	farblos Nadeln	$C_{14}H_{20}BrCl$	303,6
XXVII	4-Brom-3.5-di-tert.-butyl-anisol	59	farblos	$C_{15}H_{23}BrO$	299,2
XXVIIa	4-Chlor-3.5-di-tert.-butyl-anisol	60- 61	farblos	$C_{15}H_{23}ClO$	254,8
XXIX	4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol	61- 62	farblos Plättchen	$C_{15}H_{24}OS$	252,4
XXX	Bis-(4-cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid	254	gelb	$C_{30}H_{40}N_2S_2$	429,8

		Schmp. °C	Farbe Kristallform	Summenformel	Mol.-Gew.
XXXI	Bis-(4-acetyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid	176	gelb	$C_{32}H_{46}O_2S_2$	526,8
XXXII	Bis-(4-methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid	157-158	gelb	$C_{30}H_{46}O_2S_2$	502,8
XXXIII	Bis-(4-methylmercapto-2.6-di-tert.-butyl-phenyl)-disulfid	157-159	gelb	$C_{30}H_{46}S_4$	534,9

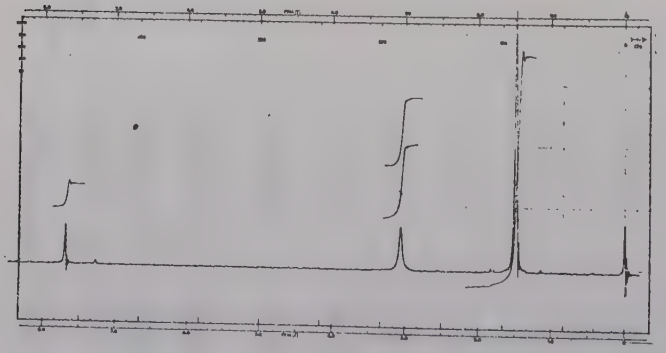
NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen



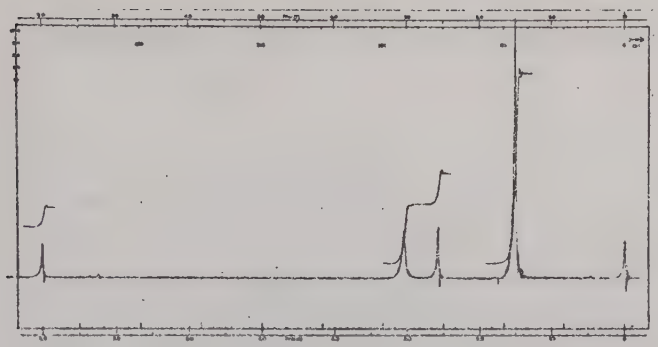
VII



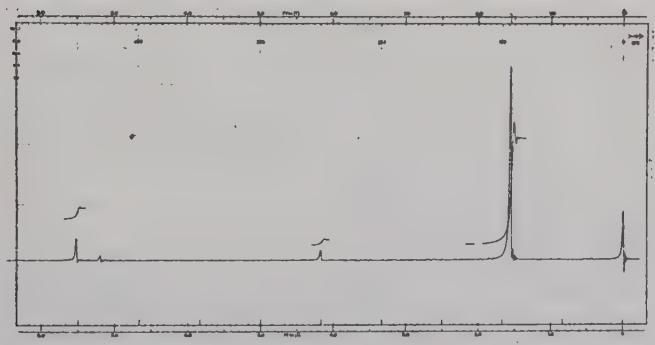
XIc



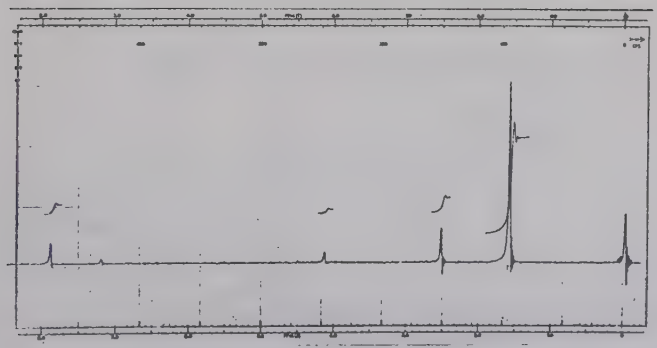
XII



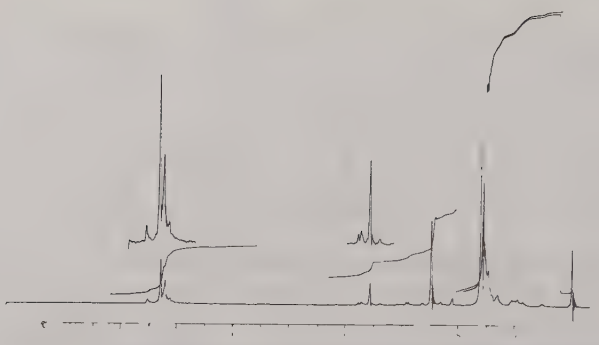
XIV



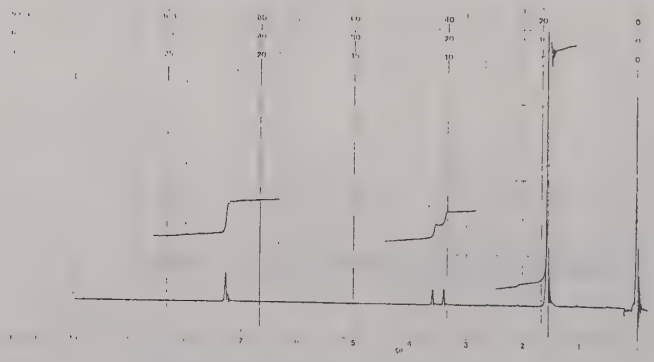
XVI



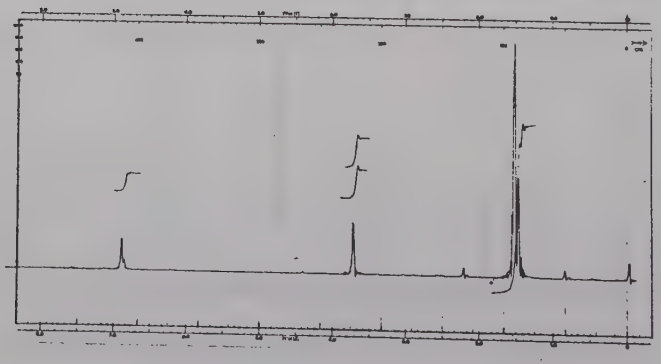
XVII



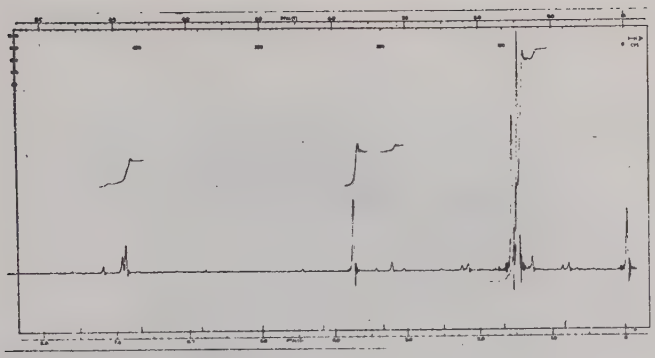
XX



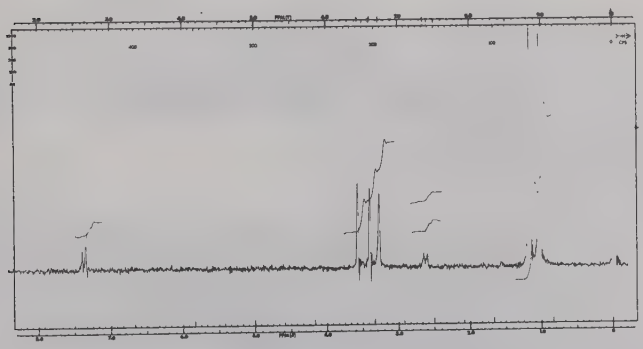
XXI



XXVII

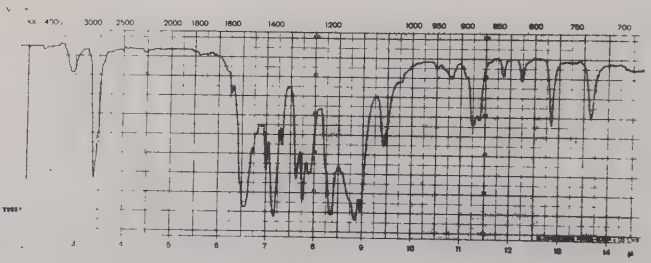


XXIX

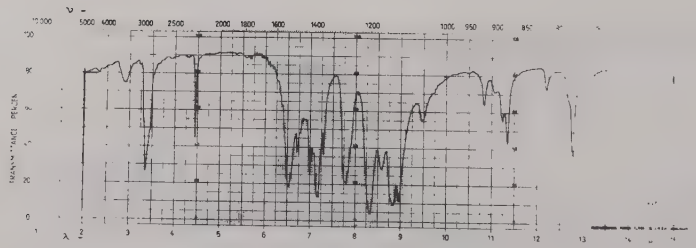


Photolyse-
produkt aus
XIa

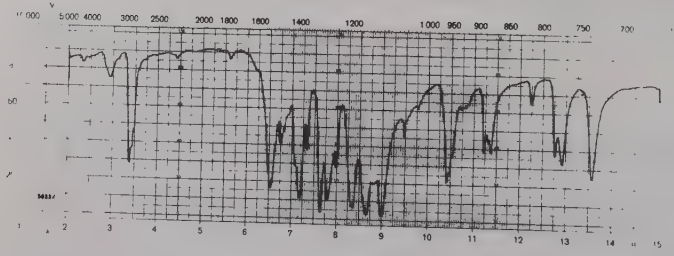
IR-Spektren der dargestellten Verbindungen



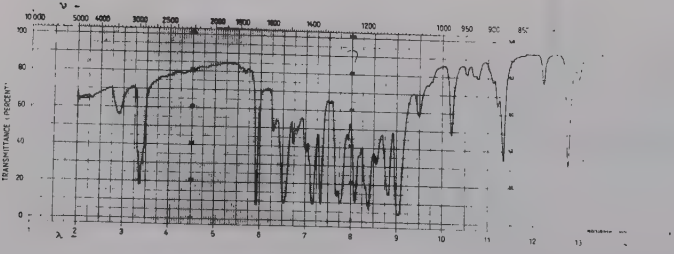
Vd



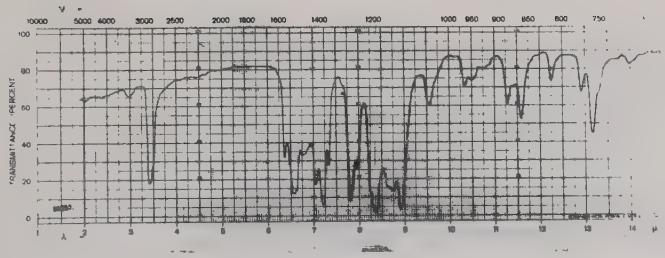
VII



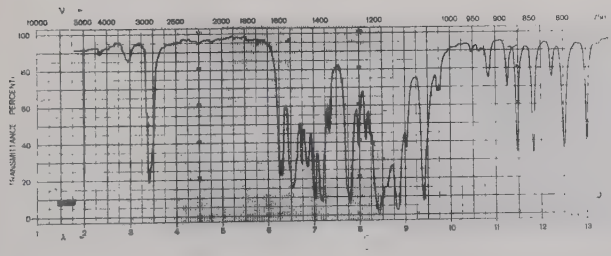
VIII



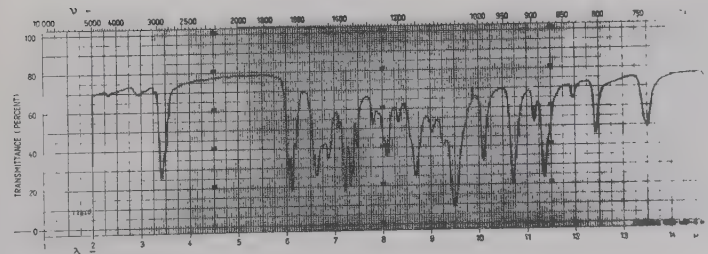
IX



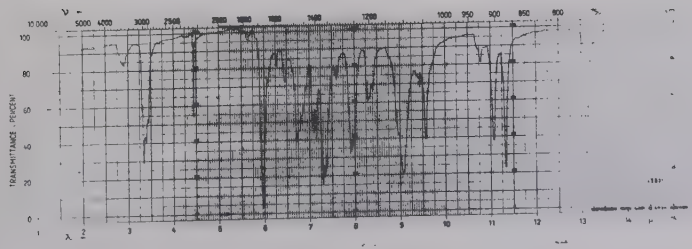
X



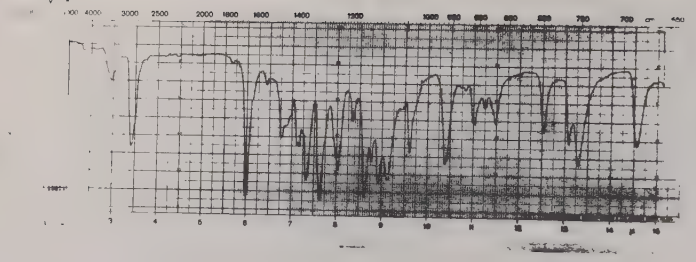
XI



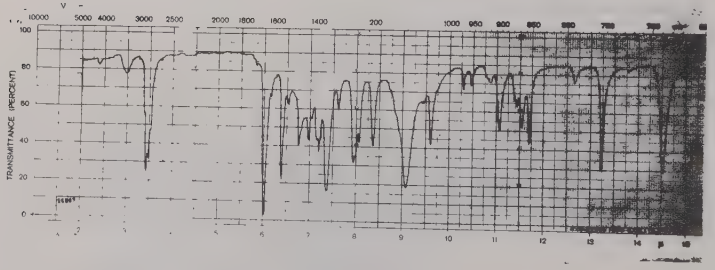
XIa



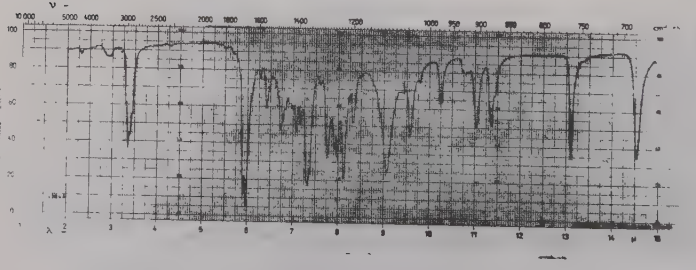
XII



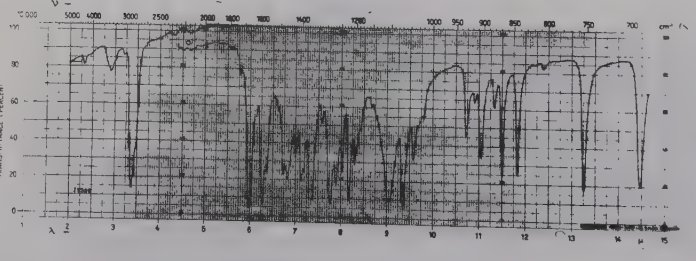
XIII



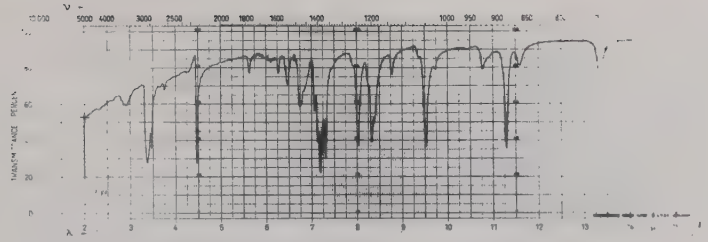
XIIIa



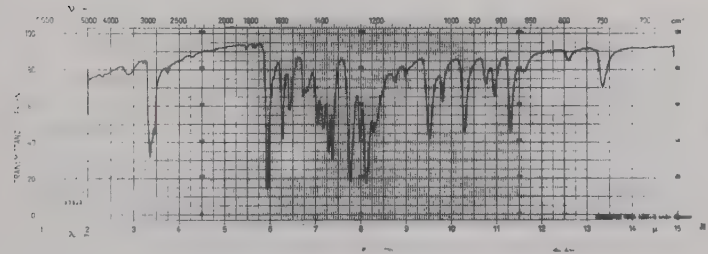
XIV



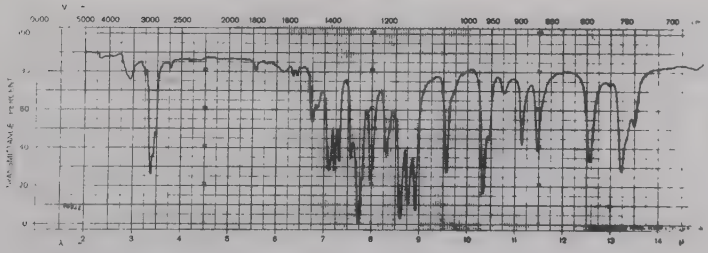
XV



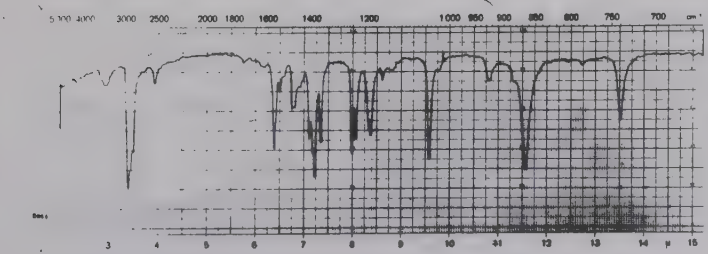
XVI



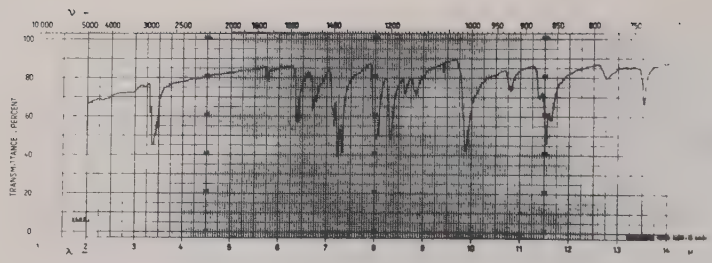
XVII



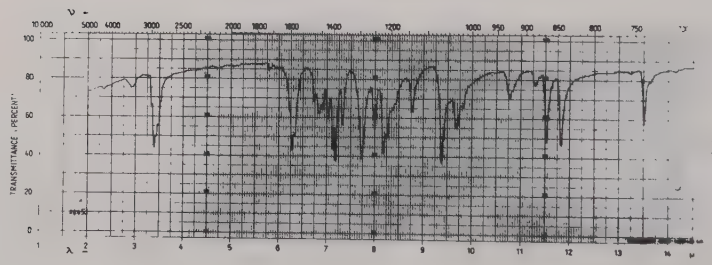
XVIII



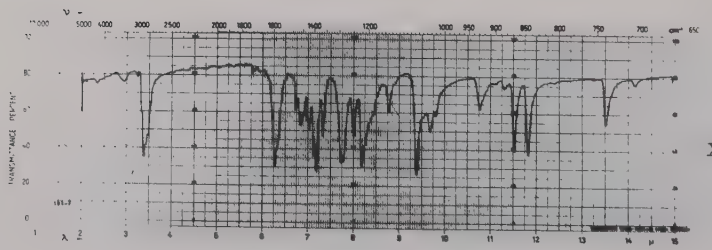
XXI



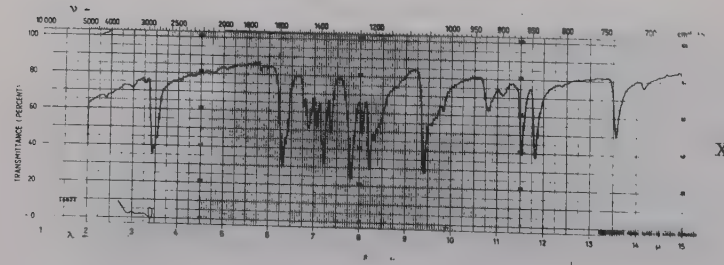
XXVIc



XXVII



XXVIIa



XXIX

Literaturverzeichnis

1) W. Schlenk, J. Renning und G. Racky,
Ber. dtsch. Chem.Ges. 44, 1178 (1911)
H. Gilman und G.E. Dunn, J. Amer.Chem.Soc. 73, 5077 (1951)

2) H. Gilman und A.G. Brook, J.Amer.Chem.Soc. 76, 77 (1954)
H. Gilman und C.W. Gerow, ebenda 77, 5509 (1955)

3) H.A. Staab, Einführung in die Theoretische Organische
Chemie S. 452, Verlag Chemie Weinheim 1959

4) C. Walling, Free Radikals in Solution, S. 335
John Wiley und Sons, New York (1957)

5) W.A. Pryor, Mechanisms of Sulfur Reaktions,
Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York 1962

6) G. Leandri and A. Tundo, Ann.Chim. (Rom) 44, 63 (1954)

7) R.E. Davis und C. Perrin, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1590 (1960)

8) J.C.D. Brand und J.R. Davidson, J.Chem.Soc. (London) 15,
1956

9) H.G. Cutforth und P.W. Selwood, J.Amer.Chem.Soc. 70, 278
(1948)

10) Y. Kurita und W. Gordy, J.Chem.Phys. 34, 282 (1961)

11) K. Rosengreen, Acta.Chem.Scand. 16, 1401, 1418 (1962)
F.K. Truby, J.Chem.Phys. 36, 2227 (1962)

12) siehe Lit. 10

13) U. Schmidt, A. Müller und K. Markau,
Chem.Ber. 97, 405 (1964)

14) E. Müller und K. Ley, Z. Naturforsch. 86, 694 (1953);
Chem.Ber. 87, 922 und weitere Arbeiten.

15) K. Dimroth und G. Oosterloo, Angew.Chem. 70, 165 (1958)

16) D.E. Pearson, D. Caine und L. Field,
J.Org.Chemistry 25, 867 (1960)

17) W. Rundel, Chem.Ber. 102, 359 (1969)

18) W. Rundel siehe Lit. 17)

19) W. Rundel, Z. Naturforsch. 15b, 546 (1960);
Angew.Chem. 73, 437 (1961)

20) M.S. Newman und H.A. Karnes, J.Org.Chemistry 31,
3980 (1966)

21) A. Schönberg und L. Vargha, Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 178 (1936)
A. Schönberg, L. Vargha und W. Paul, Ann. 483, 107 (1930)

22) H.R. Al-Kazimi, D.S. Tarbell und D.S. Plant, J.Amer.Chem.Soc. 77, 2479 (1955)

23) J.D. Edwards und M. Pianka, J.Chem.Soc. 7338 (1965)

24) J. Kwart und E.R. Evans, J.Org. Chemistry 31, 410 (1966)

25) siehe Lit. 20

26) Consolidation Coal Co., M.B. Newworth, Chem.Engn.News 1958, 15. Sept., S. 55

27) H. Köhler, Diplomarbeit

28) E. Müller, A. Rieker und K. Ley, Chem.Ber. 92, 2278 (1959)
L.A. Cohen, J.Org.Chem. 22, 1333 (1957)

29) C.D. Cook und N.D. Gilmour, J.Org.Chem. 25, 1429 (1960)

30) T. Fujisawa und K. Hata u. T. Kojima; Synthesis S. 38 (1973)

31) E. Müller, H.B. Stegmann und K. Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 79 (1961)

32) K. Ley, E. Müller, R. Mayer und K. Scheffler, Chem.Ber. 91, 2670 (1958)

33) W. Rundel und H. Köhler, Chem.Ber. 105, 1087 (1972)

34) J.W. Schulenberg und S. Archer, Org.Reactions 14, 1 (1965)
J.F. Bunnett und T. Okamoto, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5363 (1956)

35) A. Kaji, Y. Araki und K. Miyazaki Bull.Chem.Soc.Japan, 44, 1393 (1971)

36) H.J. Kurth, U. Kraatz und F. Korte, Chem.Ber. 106, 2419 (1973)

37) G.H. Stillson, D.W. Sawyer und C.K. Hunt, J.Amer.Chem.Soc. 67, 303 (1945)

38) W. Rundel, Chem.Ber. 101, 2956 (1968)

39) F.G. Bordwell, W.H. Mc Kellin,
J.Amer.Chem.Soc. 73, 2251 (1951)

40) J.S. Gardner, S. Kaiser, Can.J.Chem. 51, 1419 (1973)

41) W. Rundel unpubliziert

42) D. Griller, L.R.C. Barclay und K.U. Ingold,
J.Amer.Chem.Soc. 97, 6151 (1975)

43) F.C. Thyrion, J.Phys.Chem. 77, 1478 (1973)

44) A. Rieker, W. Rundel und H. Kessler,
Z. Naturforsch. 24b, 547-562 (1969)

45) A. Alberti und G. Martelli, J.Chem.Soc.Perkin II,
1252 (1977)

46) A.A. Frost und R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen
homogener chem. Reaktionen, S. 38, Verlag Chemie
Weinheim 1964

47) G. Caspari und A. Granzow, J.Phys.Chem. 74, 836 (1970)

48) J.C. Kertesz, W. Wolf, M.B. Wolf und B.J. Sullivan,
J.Magnetic Resonance 15, 427 (1974)

49) T. Miyashita, M. Matsuda, M. Iino, Bull.Chem.Soc.Japan 48,
3230 (1975)

50) K. Wittel, A. Haas und H. Bock, Chem.Ber. 105, 3865 (1972)

51) H. Kessler und W. Rundel, Chem.Ber. 101, 3350 (1968)

52) K. Scheffler und H.B. Stegmann, Elektronenspinresonanz,
S. 126, Springer-Verlag Heidelberg-Nwe York (1970)

53) E. Müller und K. Ley, Chem.Ber. 88, 601 (1955)

54) T. Matsuura und K. Ogura, J.Amer.Chem.Soc. 89,
3846-3857 (1967)

L E B E N S L A U F

K Ö H L E R , Hans

geboren:	12. Dezember 1934 in Stuttgart
Eltern:	Köhler, Otto - Mitinhaber der Hoffmann'schen Buchdruckerei in Stuttgart Köhler, Rosa geb. Vielweber
1942 - 1945	Grundschule in Stuttgart
1945 - 1954	Dillmann-Gymnasium Stuttgart Abschluß: Abitur
1955	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
1962	Diplom-Vorexamen
1969	Diplom-Hauptexamen
1969 - 1971	Anfertigung der Diplomarbeit am Chemischen Institut der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. W. Rundel. Thema: Über die Darstellung tert.-butylierter Fluor- und Chlorphenole und ihre Umsetzung zu den entsprechenden Thiophenolen und Disulfiden
1972 - 1977	Anfertigung der Dissertation am Chemischen Institut der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. W. Rundel

Meine akademischen Lehrer waren folgende Herren:

E. Bayer, Braun, M. Hanack, G. Kortüm, Kraus, H. Mauser, E. Müller, Oelkrug, Opitz, H. Pauschmann, Rau, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, H.B. Stegmann, H. Suhr